

Chemisches Zentralblatt.

1915 Band II.

Nr. 18.

3. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilh. Palmaer und K. Melander, Über die Dissoziation des Wassers in Salzlösungen. Zu dem Zweck, über die vollständige Leitfähigkeitskurve eines Gemisches von zwei Körpern mehr Klarheit zu gewinnen, wurden zunächst sehr konz. Salzlsgg. in W. auf ihren Gehalt an H-Ionen geprüft, indem man von der Betrachtung ausging, daß in sehr konz. Lsgg. doch zuletzt das W. als gel. Körper zu betrachten sei. Deshalb wurden Salzlsgg. (LiCl und CaCl₂) gewählt, die so konz. Lsgg. geben, daß ein Maximum der Leitfähigkeit auftritt; dabei wurde in erster Annäherung das Flüssigkeitspotential dadurch eliminiert, daß gegen die konzentriertere Lsg. eine verdünntere von derselben Leitfähigkeit, näherungsweise also auch von derselben Ionenkonzentration geschaltet wurde. Es wurde auch mit Hilfe einer kinetischen Betrachtung abgeleitet, daß die Potentialdifferenz zwischen zwei gleichionigen Lsgg. mit verschiedenen Totalkonzentrationen gleich Null wird, wenn der Ionendruck in den zwei Lsgg. gleich ist. Es ergab sich so mit Hilfe einer Wasserstoffkette, daß in 11,8-n. LiCl-Lsg. etwa 240 mal so viel H-Ionen vorhanden sind als in 1,5-n. Lsg. desselben Salzes. In 10,0-n. CaCl₂-Lsg. war die H-Ionenkonzentration etwa 235 mal größer als in 1,7-n. Lsg. desselben Salzes. Diese Werte können jedoch bis auf weiteres nur als annähernde angesehen werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 418—25. 1/9. [8/1.] Stockholm. Elektrochem. Lab. der Techn. Hochschule.)

BYK.

Benjamin Moore und W. G. Evans, Über Wachstumsformen, ähnlich lebenden Organismen und ihren Produkten, die langsam aus metastabilen Lösungen anorganischer Kolloide ausgeschieden werden. BASTIAN („The origin of life“. London 1911) ist von der üblichen Versuchsanordnung abgewichen, indem er die Ursachen von Membranbildung, Wrkgg. geänderten osmotischen Druckes oder der Diffusionsgeschwindigkeit, durch vorherige sorgliche Mischung der Komponenten ausschloß. Er will auf diese Weise langsame B. von Ndd. erreicht haben, die die Form organischer Gebilde und auch organische Natur hatten. Vff. folgten genau den Angaben BASTIANs, bzgl. Zus. der Lsgg., metastabiler Gemische von Fe(NO₃)₃ und Na-Silicat („gelbe Lsg.“), bzw. von diesem u. H₃PO₄ + (NH₄)₂HPO₄ („farblose Lsg.“), die sie zuweilen auch mit Zusatz von wenig Na₂CO₃ benutzten, und der Versuchsanordnung. Sie erhielten in der Tat die beschriebenen Formen, und zwar hauptsächlich folgende: 1. Bald feine, bald größere, körnige Ndd., durchzogen von feinen Fasern. — 2. Ketten von punktförmigen, zuweilen etwas länglichen Gebilden, ähnlich Mikrokokken oder kurzen Bakterien. — 3. Verzweigte, grobe Fasern gleich Hyphen eines Pilzes. — 4. Grobe Fasern, bald abgerundet, bald flach und verfilzt wie Baumwollfaser. — 5. Besonders feine Fibrillen, sehr lang und oft in sehr phantastischen Formen, zuweilen ein Netzwerk ähnlich dem

von Fibrin bildend, zuweilen einzeln und in verwickelte Knoten oder Schleifen verstrickt. — Die auf einer Tafel wiedergegebenen mkr. Bilder gleichen täuschend pflanzlichen Fasern, doch konnte Cellulose nicht nachgewiesen werden, auch sonst kein Anhalt für Ggw. von organischer Substanz gewonnen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 89. 17—27. 1/7. [6/2.] Liverpool. Biochem. Lab. d. Univ.)
SPIEGEL.

Benjamin Moore, *Die Erzeugung von Wachstum oder Niederschlägen in metastabilen, anorganischen Hydrosolen*. Die B. der Ndd., die bei der früheren Anordnung (vgl. vorsteh. Ref.) Monate erforderte, ließ sich erheblich beschleunigen durch Anwendung stärkerer Lsgg. und Mischung in solchem Verhältnis, daß die Metastabilität dem Fällungspunkte möglichst genähert wurde. Wird in dem System der „gelben Lsg.“ dieser Punkt ein wenig überschritten, so bleibt der vorher beim Schütteln immer wieder verschwindende Nd. bestehen und zeigt u. Mk. Membranfragmente mit verdickten, gewundenen Linien gleich eingebetteten Fasern, aus denen an einzelnen Stellen kurze Fibrillenstücke hervorragen. Bei Nichtüberschreitung des metastabilen Punktes zeigt die schwach opaleszierende Lsg. u. Mk. sehr wenig Membranen, aber eine reichliche Menge ziemlich grober, verzweigter und gewundener Fasern.

Ferner wurden zur schnelleren Erzeugung derartiger Gebilde mit Erfolg je zwei kolloidale Lsgg. von entgegengesetzter Ladung vereinigt, und zwar solche von kolloidalem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und kolloidaler Kieselsäure, ferner von jenem u. „kolloidalem Sc^{++} “ nach QUINCKE. Auch hier ergaben sich ähnliche Erscheinungen, und solche fanden sich schließlich auch in Lsgg., die lediglich dialysierte, kolloidale Kieselsäure enthielten, vor sichtbarer Gelabscheidung. Im letzten Falle konnte organisches Wachstum nicht so sicher, wie in den vorhergehenden, ausgeschlossen, aber mindestens sehr unwahrscheinlich gemacht werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 89. 27—35. 1/7. [6/2.] Mit zwei Tafeln.)
SPIEGEL.

Edward Charles Cyril Baly und **Frederick Gerald Tryhorn**, *Die Beziehung zwischen infraroter und ultravioletter Absorption und die Veränderung der Absorption mit der Konzentration*. (Vgl. S. 382 u. Philos. Magazine [6] 29. 223; C. 1915. I. 822.) Bei Zusatz eines Lösungsmittels zu einem Stoff mit selektiver Absorption wird das Absorptionsband zunächst zum Rot hin verschoben, bis ein kleinster Wert der mittleren Schwingungszahl erreicht ist; die hierzu erforderliche Konzentration hängt von den Affinitäten zwischen Lösungsmittel und gel. Stoff ab. Bei weiterer Verdünnung wandert die Mitte des Bandes wieder zum Violett hin, und zwar bis zu einer größten Schwingungszahl, die mit der Absorption im Gaszustande übereinstimmt. Die Tatsache, daß die mittleren Schwingungszahlen aller Absorptionsbänder eines Stoffes im sichtbaren und ultravioletten Gebiet ganze Vielfache einer Grundfrequenz im Infrarot sind, findet weitere Bestätigung. Die unter dem Einfluß eines Lösungsmittels eintretende Verschiebung eines Bandes ist die Folge der Änderung der Grundfrequenz. Außer der Lageänderung des Absorptionsbandes tritt eine Zunahme des Absorptionsvermögens bis zu einem konstanten Maximum ein. Ist K die größte Absorption und k die bei irgend einer Konzentration, so

gilt die Beziehung: $k/K = 1 - e^{-a\sqrt[n]{V}}$, wo a eine Konstante, und n eine Zahl ist, die durch die Anzahl der Formen bestimmt ist, in welche die Molekeln in umkehrbarer Rk. durch das Lösungsmittel verwandelt werden; V ist das Volumen in l, das 1 Gramm des gel. Stoffes enthält. Untersucht wurde die Absorption von *Benzaldehyd*, *Salicylaldehyd*, *Pyridin* und *Anilin*. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1121—32. Juli. [31/5.] Liverpool. Univ.)
FRANZ.

C. Blomberg, *Über einige Fälle komplexer Ionisation mit zwei komplexen Ionen*. Vf. nimmt in verschiedenen Lsgg., die nur wenige elementare Ionen enthalten, Komplexe aus dem einfachen Ion mit indissoziierten Molekeln an, so bei Magnesiumcitrat, Ferricitrat, Bleiacetat, Cadmiumsulfat. Hierdurch erklären sich einige abnorme Gefrierpunktserniedrigungen u. Löslichkeitsverhältnisse. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 437—39. 1/9. [28/1.] Amsterdam.) BYK.

Teófilo Isnardi, *Über die Wärmeleitung in dissoziierten Gasen und über die Dissoziation des Wasserstoffs in die Atome*. Die Wärmemenge, welche durch einen von einer im Zustand der Dissoziation befindlichen Gasatmosphäre umgebenen Draht durch Ableitung verloren geht, kann man nach NERNST (Ann. der Physik, Jubelband BOLTZMANN 904) berechnen. Für Jod ist der Dissoziationsgrad und die Dissoziationswärme bekannt; Vf. bestimmt für dieses Gas den Wärmeverlust eines elektrisch geheizten Drahtes unter Berücksichtigung der Strahlung und findet ihn in guter Übereinstimmung mit den aus dem Dissoziationsgrad und der Dissoziationswärme berechneten Werten. Die Beobachtungen erstrecken sich auf verschiedene Drucke und Temp. Auf der anderen Seite kann man die Theorie von NERNST benutzen, um die Dissoziationswärme und den Dissoziationsgrad eines Gases zu berechnen, wenn man den experimentellen Wert seines Wärmeleitungsvermögens kennt, was Vf. für H_2 ausführt. Er erhält für die Dissoziationswärme von H_2 95000 cal. mit einem wahrscheinlichen Fehler von 2—3%. Dieser Wert stimmt mit den Resultaten des NERNSTschen Wärmethorems überein, das aus dem dritten thermodynamischen Hauptsatz abgeleitet wurde. Der Dissoziationsgrad berechnet sich mit einem wahrscheinlichen Fehler bis zu 10%; er wird z. B. bei 3000° und Atmosphärendruck 6%. Die Ergebnisse der Berechnungen stimmen innerhalb der Fehlerquellen mit den Schlußfolgerungen der kinetischen Theorie überein, insofern sie sich auf den Diffusionskoeffizienten der Wasserstoffatome beziehen, und ebenso mit den Ergebnissen der Messungen der spezifischen Wärme des Wasserstoffs, die durch die Explosionsmethode gefunden wurden. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 405 bis 417. 1/9. [6/2.] National-Univ. von La Plata, Argentinien.) BYK.

H. Hartridge und A. V. Hill, *Der Durchgang infraroter Strahlen durch die Medien des Auges und der Durchgang strahlender Energie durch Crookesche und andere Gläser*. Zu den Unters. diente ein HILGERSches Spektrometer, das in einigen Punkten modifiziert wurde. Das Okular wurde durch einen justierbaren Vertikalspalt ersetzt, u. unmittelbar dahinter wurde eine empfindliche, mit einem PASCHENschen Galvanometer verbundene Thermosäule aus 10 Ag-Bi-Elementen angebracht. Das ganze Teleskop war durch ein versilbertes Vakuumgefäß isoliert. Das Prisma war aus besonders dichtem Flintglas, und der Prismenstisch war in Wellenlängen durch die ganze sichtbare u. infrarote Region bis λ 20000 geteilt. Der Kollimatorspalt war mit besonders gekrümmten Backen versehen, um den Brechungsunterschied zwischen schräg u. gerade auffallenden Strahlen auszugleichen. Als Lichtquelle diente ein Nernstfaden für etwa 100 Watt. Die Stellungen u. Brennweiten der Kondensoren wurden nach einem früher angegebenen System sorgsam erprobt. — Für Untersuchungen mit der Linse zeigte sich deren Einbettung in CCl_4 zweckmäßig.

Die Unters. der verschiedenen Augenmedien ergab, in Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen von ASCHKINASS, daß zwischen ihren Absorptionsbanden und denen von W. kein merklicher Unterschied besteht. Die Iris des Ochsen absorbiert vollständig die darauf fallende Hitzestrahlung jeder Wellenlänge. Die Linse absorbiert von der durch die Öffnung der Iris zu ihr gelangenden Strahlung nur einen geringen Teil der Lichtenergie, etwa 12%. Die starke Absorption durch

die Iris dürfte Anlaß zu stärkerer Sekretion des Humor aqueus geben, auf die vielleicht die Entstehung des Glasmacherstars zurückzuführen ist. Um das Auge zu schützen, müssen die ultravioletten und die infraroten Strahlen möglichst beseitigt werden. Für letztere ist dies von den von CROOKES hergestellten Gläsern (Chem. News 109. 265 ff.; C. 1914. II. 959) namentlich bei denen, die Fe^{II} enthalten, der Fall. Drei von diesen, die der Prüfung unterzogen wurden, zeigten sich in der Tat allen sonst herangezogenen farbigen Schutzgläsern, von denen einige gegen ultraviolette Strahlen noch besser schützten, gerade gegen die infraroten erheblich überlegen, besonders Glas Nr. 217 von einem blassen, im Gebrauch sehr angenehmen Grün. Seine Zusammensetzung ist ungefähr Natronfluß 96,8, Ferroferrioxyd 2,85, C 0,35. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 89. 58—76. 2/8. [30.3.] Cambridge. Physiol. Lab.) SPIEGEL.

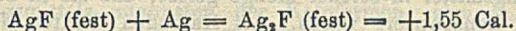
Anorganische Chemie.

Mathias Sem, *Über die Elektrooxydation von Manganosalzen und einige dabei erhaltene Verbindungen.* Die Elektrooxydation in schwefelsaurer Lsg. verläuft nach dem Schema: $\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow [\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_7] \rightarrow \text{HMnO}_4$, indem, mit Ausnahme des eingeklammerten Gliedes, die einzelnen Stufen direkt nachgewiesen wurden. Durch Annahme intermediärer B. von $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_7$ wurde eine einfache Vorstellung über die B. der Übermangansäure entwickelt. Durch Arbeiten mit Mangananode gelang es, eine Lsg. herzustellen, die bis 92 g $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ in 100 ccm enthielt; diese Verb. ist also viel leichter l. als in der Literatur angegeben. Durch Elektrooxydation von Manganacetat in essigsaurer Lsg. wurde eine glatte Darstellungsweise vom Manganacetat gefunden. Die Elektrooxydation von Manganochlorid in salzsaurer Lsg. schreitet selbst bei 10° nur bis zu Manganichlorid fort. Durch Elektrolyse einer Lösung von Manganonitrat in rauchender Salpetersäure wurde erstmalig Manganinitrat hergestellt. Es wurde gefunden, daß dieses auch bei der VOLHARDSchen Manganprobe entstehen kann. Die Frage nach der Dreiwertigkeit des Mn in Manganiverbb. wurde dahin beantwortet, daß außer wirklichen Manganiverbb. auch Doppolverbb. des zwei- u. vierwertigen Mn in der Lsg. enthalten sind, und daß bei jeder Temp. das folgende Gleichgewicht vorkommt: $2\text{Mn}^{III} \rightleftharpoons \text{Mn}^{II} + \text{Mn}^{IV}$. Diese Annahme erklärt das merkwürdige Verhalten der Manganisalze bei der Hydrolyse, sowie das Verhalten der Manganoxyde gegen verd. SS. und die Existenz zweier Mineralreihen, die sich von Mn^{III} ableiten. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 426—37. 1/9. [22/1.] Darmstadt. Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

A. Guntz und A. A. Guntz jr., *Über die Silberfluoride.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1914. I. 115.) Nachzutragen ist folgendes. D^{18} einer neutralen, 7,20%ig. Lsg. von AgF 1,07, einer 29,60%ig. Lsg. 1,38, einer 49,20%ig. Lsg. 1,82, einer 56,40%ig. Lsg. 2,09, einer 66,20%ig. Lsg. 2,62. — Löslichkeit in neutraler Lsg. Die eutektische Temp. von $-14,2^\circ$ entspricht einer Konzentration von 60 g Salz pro 100 g W. Von $-14,2$ bis $+18,65^\circ$ steigt die Konzentration auf 169,5 g: die feste Phase ist das Fluorid mit 4 Mol. Krystallwasser. Dieses Salz existiert oberhalb $18,65^\circ$ nicht mehr; bei dieser Temp. geht es in das Hydrat mit 2 Mol. W. über. — Das Hydrat $+2\text{H}_2\text{O}$ geht bei $39,5^\circ$, wo die Konzentration 222 g pro 100 g W. beträgt, in wasserfreies Fluorid über. Die Löslichkeit des wasserfreien Fluorids nimmt mit steigender Temp. langsam ab; so beträgt sie bei 108° 205 g pro 100 g W. Konzentriert man eine Lsg. von AgF oberhalb 40° an der Luft in Ggw. von fein pulverisiertem Ag, so bildet sich *Sub-*

fluorid, Ag_2F . Die Lösungswärme des Hydrats $3\text{AgF}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in W. von 14° beträgt $-2,85$ bis $-3,08$ Cal. Oberhalb 27° entspricht die feste Phase der Zus. $\text{AgF}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Das Monohydrat krystallisiert in harten, sehr lichtbrechenden, rhombischen Oktaedern. Der Umwandlungspunkt des Monohydrats liegt bei $38,2^\circ$, die Konzentration der Lsg. beträgt hier 223 g pro 100 g W.

Löslichkeit in saurer Lsg. Das wasserfreie Fluorid kann je nach der Konzentration der Lsg. und ihrem HF-Gehalt alle Hydrate und Lsgg., einschließlich $\text{AgF}\cdot 2\text{HF}$, liefern. Das Salz, $\text{AgF}\cdot 2\text{HF}$, bildet farblose, durchscheinende Blättchen, die an der Luft rauchen und unter B. von AgF gelb werden. Der Umwandlungspunkt von $\text{AgF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{AgF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ liegt bei einer Konzentration von 196 g AgF und $14,40$ g HF pro 100 g W., ganz nahe bei demjenigen von $\text{AgF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in AgF . Die Löslichkeit des wasserfreien AgF nimmt mit steigender Konzentration an HF ab und erreicht ihr Minimum bei einem Gehalt von 25% HF. Die Lösungswärme des wasserfreien, krystallisierten AgF in W. beträgt $+4,21$ — $4,28$, diejenige des amorphen Prod. $+4,25$ — $4,34$ Cal. Hieraus ergibt sich unter Richtigstellung des früher gefundenen Wertes für die Bildungswärme des Subfluorids:



Läßt man auf Ag_2F eine geringe Menge W. einwirken, so tritt bei genügender Konzentration an AgF Umkehrung der Rk.: $\text{Ag}_2\text{F} = \text{Ag} + \text{AgF}$ ein. Das Subfluorid ist eine einheitliche Verb. und kein Gemisch von Ag oder AgOH und AgF , wie VANINO und SACHS annehmen. In allen Fällen, wo die Konzentration der Lsg. $64,5\%$ AgF übersteigt, bildet sich bei Rkk., die bei geringerer Konzentration metallisches Ag liefern, wie Einhängen von Silberblech, Elektrolyse, Einleiten von H, Einlegen von Cu oder Sn, Silbersubfluorid, Ag_2F . Schließlich entsteht bei der Einw. von NaCl auf das Subfluorid eine neutrale Lsg. im Sinne der Gleichung: $\text{Ag}_2\text{F} + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaF} + \text{Ag}$, während ein Gemisch von AgOH und AgF bei der Behandlung mit NaCl alkal. reagierendes NaOH ergeben würde. (Ann. Chim. [9] 2. 101—31. August 1914.)

DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

George Senter und Henry Wood, *Reaktionsfähigkeit der Halogene in organischen Verbindungen*. Teil VIII. *Einwirkung von Alkalien auf die Bromacetate und Brompropionate der Alkalimetalle in methylalkoholischer Lösung*. (Teil VII: Journ. Chem. Soc. London 101. 2534; C. 1913. I. 1406.) Die Wiederholung und Erweiterung der Verss. von MADSEN (Journ. Chem. Soc. London 103. 965; C. 1913. II. 1133) ergab, daß die Rk. zwischen *Natriumbromacetat* und *Natriummethylat* pseudodimolekular ist, denn ihre Geschwindigkeit ist von den Anfangskonzentrationen abhängig; so wächst die Geschwindigkeit deutlich mit der Konzentration des NaOCH_3 , was durch die Annahme erklärt werden kann, daß das undissoziierte Methylat stärker wirkt als das ionisierte; hierfür spricht auch, daß die Rk. durch NaBr beschleunigt wird. Die Einw. des Methylalkohols auf das Bromacetat verschwindet neben der des Methylats, ebenso entsteht nur wenig Bromacetoxyessigsäure. Bei $52,4^\circ$ und Konzentrationen von $0,1$ -n. ist $k\cdot 10^3 = 0,24$; der Temp.-Koeffizient ist ca. $2,8$. Der Ersatz von NaOCH_3 durch KOCH_3 erhöhte die Geschwindigkeit im Verhältnis $29 : 23$. *Natriumbrompropionat* reagiert mit NaOCH_3 viel langsamer als das Bromacetat; gleichzeitig treten die Rk. mit Methylalkohol und die B. eines Zwischenprod. stärker hervor; die unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse abgeleitete Geschwindigkeitskonstante ist bei $52,4^\circ$ $0,025\cdot 10^{-3}$. Bei Verss. mit *Natriumbromacetat* und NaOCH_3 in Gemischen von Methylalkohol und

W. erhält man recht gute dimolekulare Konstanten, obwohl der Verlauf der Rk. ziemlich zusammengesetzt sein muß. Ferner zeigt sich, daß die Geschwindigkeit in Gemischen mit 50—75 Vol.-% W. doppelt so groß als in reinem W. und mehr als doppelt so groß als in reinem Methylalkol ist; gleichzeitig ist die Menge der entstehenden Methoxysäure verhältnismäßig viel größer als die Konzentration des Methylalkohols im Gemisch. Es sieht also so aus, als ob das Na in Gemischen von Methylalkohol und Wasser hauptsächlich als Methylat vorliegt; sicherlich existiert es selbst in Gemischen mit 90% W. in größerer Menge. Die Menge der Methoxysäure braucht aber kein Maß für die relative Konzentration des Methylats zu sein, da noch die Möglichkeit besteht, daß das W. eine beschleunigende Wrkg. auf die Reaktionsfähigkeit des Methylats ausübt. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1070—80. Juli. [14/6.] London. BIRKBECK College. Chem. Abt.) FRANZ.

Umberto Pomilio, *Elektrolytische Hydrierung von ungesättigten aliphatischen Säuren*. Um vergleichbare Bedingungen zu haben, wurden die ungesättigten SS. im gleichen Lösungsmittel in solcher Menge gelöst, daß sie in bezug auf Doppelbindungen gleich konzentriert waren. Als Kathoden dienten Ni-Drahtnetze mit Überzug von Ni-Schwamm. Das Lösungsmittel für die Fettsäuren war 96%ig. A. mit H_2SO_4 -Zusatz. Der zeitliche Verlauf der Depolarisation wurde durch Hintereinanderschaltung von Knallgasvoltmeter und Reduktionszelle verfolgt. Folgende SS. gelangten zur Reduktion: *Crotonensäure, Allylessigsäure, Undecylsäure, Oleinsäure, Erucaensäure, Leinölsäure, Linolensäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Metaconsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Allylmalonsäure, Aconitsäure*. Weiter wurden die wasserlös. Fettsäuren in rein w. Lsg. bei 50° reduziert. Die Hydrierbarkeit hängt nicht nur von der Natur der S., sondern auch vom Medium ab. Schwer hydrierbar sind im allgemeinen die im W. nicht mehr l. SS., diejenigen mit langer Kohlenstoffkette. Mittlere Hydrierbarkeit zeigt die Citraconsäure u. ihre Verwandten; am leichtesten hydrierbar ist die Maleinsäure. Starke Einfluß des Mediums zeigen speziell Allylessigsäure und Allylmalonsäure. Leinölsäure ist im Verhältnis zu den übrigen höheren Fettsäuren leicht hydrierbar. Erklärt wird das verschiedene Verhalten der einzelnen SS. durch die Anwesenheit, bezw. Abwesenheit konjugierter Doppelbindungen, die eine leichtere Aufnahme des Wasserstoffs ermöglichen sollen. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 444—48. 1/9. [4/3.] Zürich. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) BYK.

A. Hantzsch, *Über die Keto-Enolgleichgewichte der Oxalessigsäure, ihrer Ester und Salze*. (Mitbearbeitet von G. Meinke.) Die Lösungsgleichgewichte der Oxalessigester wurden nach der beim Acetessigester (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1733; C. 1911. II. 530) erprobten optischen Methode untersucht. Die Ultraviolettaborption der Oxalessigester in verschiedenen Medien wurde mit der von Äthoxyfumarsäureester, $C_2H_5O_2C \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, einerseits u. mit der von Dialkyloxalessigestern, $C_2H_5O_2C \cdot CO \cdot CR_2 \cdot CO_2C_2H_5$, andererseits verglichen (also mit strukturell unveränderlichen Enol- u. Ketoformen). Unter der Voraussetzung der optischen Identität der Enolform des Oxalessigesters mit Äthoxyfumarsäureester u. der Ketoform des Oxalessigesters mit den Dialkyloxalessigestern wurde % Enol mit Hilfe einer Mischungsregel berechnet. *Oxalessigsäuredimethylester* vom F. 74° u. der ölige *Diäthylester* sind in allen Lösungsmitteln (mit einer Ausnahme, s. unten) optisch so gut wie identisch (vgl. Absorptionskurven im Original). Die Ester absorbieren in allen Medien schwach selektiv (vgl. BALY, DESCH, Journ. Chem. Soc. London 89. 502; C. 1906. II. 85); sie absorbieren durchweg stärker als die entsprechenden Acetessigester. Dies gilt auch von *Äthoxyfumarester* im Vergleich mit *Äthoxy-*

crotonester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, und von Dialkyloxalessigester im Vergleich mit Dialkylacetessigestern. Im übrigen sind die Oxalessigester dem Acetessigester optisch sehr ähnlich. Äthoxyfumarester absorbiert sehr stark, und im Gebiete von ca. 4000 Schwingungen mehr als 100-mal stärker als Dialkylaloesigester. Die beiden *gem.* Dialkylderivate absorbieren nicht identisch: Der *Diäthylester*, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, ist weniger durchlässig als der *Dimethylester*, $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$. Diese strukturell unveränderlichen Ketoformen absorbieren in allen Medien nicht oder nur gerade nachweisbar verschieden. Die Absorption der freien (enolisierbaren) Oxalessigester wird durch das Lösungsmittel stark verändert, bewegt sich aber innerhalb der Absorption des am stärksten absorbierenden Enolesters, des Äthoxyfumaresters, und der der am schwächsten absorbierenden Ketoformen, der Dialkyloxalessigester. Die optische Veränderlichkeit der enolisierbaren Oxalessigester ist auf den wechselseitigen Übergang zwischen Keto- und Enolformen, bezw. auf Lösungsgleichgewichte zwischen Keto- u. Enoloxalessigestern zurückzuführen. Diese Gleichgewichte verschieben sich, genau wie beim Acetessigester, mit Zunahme der DE. des Lösungsmittels zugunsten der Ketoformen, also in der Reihenfolge: $\text{C}_n\text{H}_{2n} + 2 - \ddot{\text{A}} - \text{A} - \text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{O}, \text{HCl})$.

Das Absorptionsmaximum zeigen Lsgg. in PAe. und Ä. Deren Kurven sind identisch und der des Äthoxyfumaresters sehr ähnlich; sie enthalten also fast nur Oxalessigester. Das Absorptionsminimum, also das Konzentrationsmaximum der Ketooxalessigester liegt in verd. HCl, fällt aber nicht mit der Absorption des Diäthylaloesigsäurediäthylesters in verd. SS. zusammen. Trotzdem muß gefolgert werden, daß in diesem Medium praktisch nur Ketoester vorhanden ist. Dies geht aus folgendem hervor: Die Absorption der wss. Lsg. geht bei schwachem Ansäuern etwas zurück, bleibt aber bei weiterem Säurezusatz konstant. Die optischen Unterschiede der 3 Ketoformen: Ketooxalessigester, Dimethyl- und Diäthyl-derivat sind nicht auffallend, weil sie bereits bei den *gem.*-Dialkylestern konstatiert wurden; diese Unterschiede sind übrigens im Vergleich mit den viel stärker absorbierenden Enolformen unwesentlich. Vf. berechnete folgenden Prozentgehalt an Enol in Essigsäuredimethylester: in PAe. 100%, in Ä. fast 100%, in A. 39%, in CH_3OH 4,5%, in H_2O 0,5%, in $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ 0%. — *Oxalessigsäurediäthylester* absorbiert in allen Medien genau so wie der Dimethylester; die wss. Lsg. wurde jedoch nicht nach Ansäuern wie die des Dimethylesters noch durchlässiger, sondern blieb konstant. Die Keto-Enolgleichgewichte des Diäthylesters weichen höchstens um 1% von denen des Dimethylesters ab. Die Ergebnisse der optischen Methode weichen aber sehr erheblich von denen der chemischen Methode ab. Die Titration mit Br (vgl. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2860; 47. 826; C. 1914. I. 1554) ergibt für den Dimethylester in A. 22–23%, für den Diäthylester 54% Enol. Die richtigen Werte lieferte die optische Methode. Die MEYERSche Regel, daß die Gleichgewichtskonstanten der Keto-Enolisomeren in den verschiedenen Medien einander proportional sind, würde für Oxalessigester in A. etc. einen vom tatsächlich gefundenen stark abweichenden Enolgehalt ergeben. Auch dadurch, daß das Absorptionsband der Salze (Enolsalze) aus Oxalessigestern nicht tiefer liegt, als das der Lsgg. der Ester in Ä. u. PAe., wird bewiesen, daß letztere praktisch enolisiert sind. Die Proportionalitätsregel von MEYERS bedarf einer Zusatzhypothese: das Keto-Enolgleichgewicht, das sich durch OH-Ionen vollständig auf die Enolseite verschiebt, wird durch H-Ionen auf die Ketoseite verschoben. Die Oxalessigesterenole (Oxyfumarsäureester) sind in den dissoziierend u. ketisierend wirkenden Medien, wie CH_3OH und W., ionisiert und werden durch ihre eigenen H-Ionen „autoketisiert“.

Die Salze aus Oxalessigestern wurden in Sodalg. optisch untersucht. Diese

Enolsalze zeigen den Typus der Enolabsorption, aber dieselbe Verschiebung der Absorption um $300 \mu\mu$ nach Rot, wie die Salze des Acetessigesters im Vergleich mit den freien Enolestern. Die Absorptionskurven der Na-Salze werden nicht nur durch das Lösungsmittel wirklich verschoben, sondern sind auch je nach der Natur der beiden Ester deutlich verschieden. Die besonders starke Absorption des Na-Salzes des Äthylesters in Chloroform könnte damit zusammenhängen, daß es in Chloroform und Benzol sehr stark assoziiert und mindestens octomolar ist (nach SAALKIND). Die nicht durch die Verschiedenheit des Assoziationsgrades erklärbaren optischen Differenzen zwischen wässrigen und methylalkoholischen Lösungen, sowie zwischen den Salzen des Methyl- und Äthylesters erinnern an die des Dichlordioxyterephthalsäuredimethylesters in verschiedenen Medien (vergl. S. 136). Die Lsgg. der Salze von Oxalessigestern dürften danach Lösungsgleichgewichte der strukturisomeren Salze: $\text{COOR} \cdot \text{C}(\text{OMe}) : \text{CH} \cdot \text{COOR}$ und $\text{COOR} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OMe})\text{OR}$ enthalten.

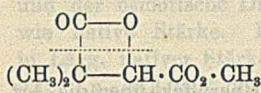
Freie *Oxalessigsäure* absorbiert ähnlich wie ihre Ester, jedoch in verd. HCl etwas stärker, in Ä. etwas schwächer. Diese geringen Unterschiede sind auf spezifische Unterschiede zurückzuführen. — Enolprozent der Oxalessigsäure. 1. Optische Methode: in Ä. 100% Enol, in A. 63%, in W. 3%, in verd. S. fast 0%; 2. chemische Methode: in A. 60%, in W. 20%. — Oxalessigsäure liefert neben Mono- u. Dimetallsalzen auch *Trimetallsalze*, $\text{COOMe}, \text{C}(\text{OMe}) : \text{CH} \cdot \text{COOMe}$. Ihre Existenz wurde zuerst optisch entdeckt und durch Isolierung des unl. *Tribariumsalzes* bewiesen (aus der Lsg. in Natron mit Baryt); wl. in Essigsäure, ll. in HCl; gibt an W. Baryt ab und geht dabei in eine wl. Verb. von Di- und Tribariumsalz über. Trialkalisalze sind nicht in festem Zustande erhalten worden, sie lassen sich aber in stark alkal. Lsgg. dadurch nachweisen, daß sie viel stärker absorbieren, als Mono- und Dialkalisalze. Die alkal. Lsgg. enthalten das Enolsalz $\text{COONa} \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{COONa}$; es ist in den alkal. Lsgg. nicht hydrolysiert, da die Absorption bei weiterem Alkalizusatz unverändert bleibt. Beim Ansäuern zeigen sie das Spektrum der Oxalessigsäure, letztere wird also durch konz. Alkali nicht angegriffen. — Die Mono- und Dialkalisalze sind viel durchlässiger, aber untereinander nicht merklich verschieden. Sie absorbieren ähnlich wie Dialkyloxalessigester und wie die in W. weitgehend ketisierte freie S. Die Salze sind danach wenigstens in wss. Lsg. sicher überwiegend (98–99%) Ketonsalze. Die Ergebnisse der Br-Methode, nach der die Salze etwa 25% Enolsalz enthalten, sind kaum richtig. — *Oxalessigsäuredimethylester* vom F. 84° (vgl. MICHAEL, MURPHY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 203; C. 1906. I. 759) konnte nicht erhalten werden. — Die beiden Formen der Oxalessigsäure schmelzen tiefer, als nach den Angaben von WOHL u. OESTERLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1145; C. 1901. I. 1272) und unscharf. Die labile Form war in äth. Lsg. sogar bei -80° mit der der gewöhnlichen Oxalessigsäure optisch identisch. Sie ergab auch bei möglichst raschem Verdunsten Rückstände vom F. $164-168^\circ$. — Daß die *Enolformeln zu ringförmigen Nebenvalensformeln* zu erweitern sind, daß also z. B. die Formel des Oxalessigsäurenols $\text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ zu der „konjugierten“ Formel (s. nebenstehend)

$\begin{array}{c} \text{HOOC} \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \cdots \quad \text{C} \end{array}$	aufzulösen ist, wurde optisch folgendermaßen nachgewiesen: Beim Übergang von <i>Fumar-</i> oder <i>Maleinsäure</i> in <i>Oxyfumarsäure</i> (Oxalessigsäurenol) wird die Absorption verändert und sehr verstärkt, aber beim weiteren Übergang in sogen. <i>Dioxyfemaleinsäure</i> (vielleicht <i>Dioxyfumarsäure</i>), $\text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{OH}) : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$, nur noch graduell verschoben. Die erste Hydrolysierung hat also bereits die wesentliche chemische und optische Änderung bewirkt, und zwar durch den Ringschluß. Die sehr starke selektive Absorption der Dioxysäure spricht dafür, daß sie im Sinne der üblichen Strukturformel konstituiert ist u. nicht als <i>Trioxbernsteinsäure</i> ,
--	---

$\text{HOOC} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ (vgl. NEF, LIEBIGS Ann. 357. 291; C. 1908. I. 236) aufgefaßt werden kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1407—22. 25/9. [26/7.]

SCHÖNFELD.

Erwin Ott, *Über das β -Lacton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure*. Der Vf. hat mit Rücksicht auf die von ihm (LIEBIGS Ann. 401. 159; C. 1914. I. 124) beobachtete Ketonspaltung von β -Lactonen, die sich von der β -Oxyisopropylmalonsäure ableiten, das Verhalten von Derivaten des β -Lactons der α -Dimethyläpfelsäure untersucht. Das β -Lacton der Dimethyläpfelsäure entzieht sich, wie FICHTER u. HIRSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3273; C. 1901. II. 18) gezeigt haben, bei der Dest. durch Umlagerung in das Dimethyläpfelsäureanhydrid der β -Lactonspaltung. Diese Umlagerung wird durch Veresterung der Carboxylgruppe verhindert. Die Spaltung des Methylresters



(s. nebenstehende Formel), die schon bei seiner Dest. unter 18 mm Druck nachweisbar ist, gibt als ausschließliche Spaltungsprodd. β, β -Dimethylacrylsäureester und CO_2 . Es tritt also im Gegensatz zu den früher unter-

suchten Lactonsäuren keine Ketonspaltung, sondern Kohlensäurespaltung ein. Die Stellung der Carboxylgruppe ist demnach bei den beiden isomeren β -Lactonsäuren, der Dimethyläpfellactonsäure und der β -Oxyisopropylmalonlactonsäure, ausschlaggebend für die Spaltrichtung. Auch die Reaktionsfähigkeit des α -Wasserstoffatoms der beiden SS. wird durch die Stellung der Carboxylgruppen entscheidend beeinflusst. Während das Ag-Salz der Oxyisopropylmalonlactonsäure mit CH_3J überhaupt nicht das normale Reaktionsprodd. liefert, läßt sich das Lacton der Dimethyläpfelsäure ganz normal mit Hilfe ihres Ag-Salzes in den Ester überführen. — *Methylester des β -Lactons der Dimethyläpfelsäure* (s. obige Formel). Aus dem Ag-Salz der Lactonsäure in Ä. mittels CH_3J . Öl; $Kp_{0,04}$ 70—72°; zersetzt sich bei der Dest. unter 18 mm Druck; gibt beim Erhitzen mit W. auf dem Wasserbade Dimethyläpfelsäure. Der Ester wird bei längerem Erwärmen im Wasserbade, am vollständigsten durch Destillieren im Vakuum über eine schwach rotglühende Platinspirale unter B. von CO_2 und Dimethylacrylsäuremethylester gespalten. Daneben entsteht ein dickfl., hochsiedendes Öl, das in erheblich größerer Menge erhalten wird, wenn die Spaltung durch allmähliches Erhitzen von 150—280° durchgeführt wird. — Bei der Darst. der β, β -Dimethylbernsteinsäure nach dem Verf. von HIGSON u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London 89. 1465; C. 1906. II. 1561) erhielt der Vf. statt der angegebenen 65—70% im günstigsten Falle nur 41% Ausbeute. Dagegen führte die Vereinigung von Na-Malonester mit Bromisobuttersäureester in sd. Xylol zu Ausbeuten von etwa 70% der Theorie an reinem Kondensationsprod. Die Bromierung der α -Dimethylbernsteinsäure wird zweckmäßig durch Erhitzen des Anhydrids mit der berechneten Menge Br im Rohr auf 140° ausgeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1350—53. 25/9. [26/7.] Zürich. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

M. Samec und S. Jencic, *Studien über Pflanzenkolloide. V. Zur Kenntnis der löslichen Stärke*. (Vgl. Kolloidchem. Beih. 6. 23; C. 1914. II. 719. 1145.) Der nähere Mechanismus des *Aufquellens* u. des „in Lsg. gehen“ der Stärke ist wenig bekannt; es ist ungewiß, ob dieser Prozeß eine physikalische Zustandsänderung desselben vorstellt, etwa als Übergang einer wasserfreien in eine wasserhaltige Form, oder ob der Prozeß von tieferen konstitutionellen Veränderungen der Stärkesubstanz begleitet ist. Ebensovienig läßt sich die Frage beantworten, ob die durch Erhitzen mit W. durchführbare „Peptisation“ der Stärke den Charakter einer physiko-chemischen Desaggregation, bezw. den einer irreversiblen Hydrolyse trägt. Aus der im Original angeführten Literaturübersicht läßt sich entnehmen, daß mit einer Zerkleinerung des Stärkemolats die Löslichkeit zunimmt. — Die wichtigsten, in der Stärkechemie gebrauchten Methoden sind übersichtlich zusammengestellt. Folgende

Methoden kommen in Betracht: 1. Quellungstemp. 2. Maximales Quellungsvolumen. 3. Innere Reibung. 4. Dispersitätsgrad, mittleres Molatgewicht. Zur Best. dieser Größen benutzten Vff. Kollodiummembranen, die als Ultrafilter u. als Osmometermembranen gute Dienste leisten. Die (2⁰/₁₀ig.) Stärkelsg. wurde in mit Steigröhren versehene Osmometersäcke eingefüllt u. derart in W. gestellt, daß das Niveau innen und außen gleich hoch war. Das Außenwasser muß wiederholt erneuert werden, weil ein Teil der gel. Substanz die Kollodiumwand passiert. Das Druckmaximum war meist in 12—24 Stdn. erreicht. Die Abnahme des Trockengehaltes der im Osmometer befindlichen Fl. innerhalb einer bestimmten Zeit bildet ein Maß für die die Kollodiummembran passierende Substanz. Die Molatgröße kann aus der Steighöhe und dem restlichen Trockengehalt nach der Formel:

$$M = \frac{231516 \cdot \text{Konz. in Litern}}{h \text{ in mm}}$$

berechnet werden. Es ermöglicht dies einen gewissen Überblick über die Art der Molatverkleinerung. 5. Optische Drehung. 6. Leitfähigkeit. 7. Elektrometrische Messungen der H-Ionen. Diese wurden nach SÖRENSEN und PAULI durchgeführt. In der vorliegenden Untersuchung kam es vor allem darauf an, eine Konzentrationsänderung der nicht dialysablen H-Ionen festzustellen, die durch Abtausch gegen Metallionen aus dem Amylophosphat oder durch Bildung von Carboxylgruppen zustande kommen. 8. Elektrische Überführung. 9. Jodfarbe. 10. Alkoholfällbarkeit. 11. Diastasewirkung. 12. Veränderung beim Erhitzen mit Wasser. 13. Waschen der Stärkekörner. Zweckdienlich ist eine mit Rührwerk versehene Waschvorrichtung. 14. Dialyse. 15. P₂O₅-Bestimmung.

Physiko-chemische Charakterisierung l. Stärken. Verss. über das Löslichwerden der Stärke beim Erhitzen mit W. auf 120, bezw. 135 u. 150° unter Druck ergaben folgendes. Sie bestätigten zunächst die von SAMEC und v. HOEFFT früher mitgeteilten Ergebnisse. Sie zeigten ferner, daß sich die Stärkelsg. beim Erhitzen auf 135° ähnlich verhält wie bei 120°, nur ist die Geschwindigkeit der ablaufenden Vorgänge größer. Beim Erhitzen auf 150° treten bereits innerhalb der ersten 3 Stdn. neue Erscheinungen auf. Die opalescente, bezw. trübe Stärkelsg. wird klar, die Viscosität fällt schnell ab, das Molatgewicht sinkt innerhalb 6 Stdn. unter 22000. Das Löslichwerden der Stärke ist nicht immer an eine Zunahme des Dispersitätsgrades gebunden. Diese fehlt beim Erhitzen auf 120 und 135° im Gegensatz zum Verhalten bei 150° (vgl. auch Tabellen u. Diagramme im Original). — Versetzt man eine Stärkelsg. mit Aceton, so scheidet sich ein flockiger Nd. und allmählich ein feines Pulver ab. Die zunächst ausfallende klebrige M. entspricht dem *Amylopektin*; das Pulver entspricht den *Amylosen* GRUŻEWSKAS. Das mit A. oder Aceton erhaltene Koagulum ist verschieden, je nachdem man es aus länger oder kürzer gekochten Stärkelsgg. ausgefällt hat. Kurz gekochte und nicht entsachte Lsgg. liefern klebrige Koagula, lange gekochte und entsachte pulverige Ndd. Mit HCl vorbehandelte Stärke liefert leichter l. Koagula als native, durch Erhitzen auf 120° bereitete Stärkelsgg. Alle durch A. oder Aceton gefällten Koagula büßen beim Aufbewahren im Fällungsmittel oder unter W. oder im trockenen Zustande die Löslichkeit ein. Die Eigenschaften des wiedergel. Acetonnd. stimmen mit denen der Ausgangslsg. fast ganz überein. Das Wiederauflösen führt zu einer Fortsetzung der bei der Bereitung der Mutterlsg. eingeleiteten Vorgänge. — Löslichwerden der Stärke durch Einw. von SS. Die Beobachtungen mehrerer Autoren lassen vermuten, daß verd. HCl dem Stärkekorn in erster Linie Kationen entzieht, während die Anionen im Stärkekomplex gebunden bleiben. Die nach WOLFF u. FERNBACH (C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1403; C. 1905. II. 121)

mit HCl einmal behandelte Stärke enthielt 0,105% P_2O_5 . Die Zunahme der Leitfähigkeit und des dialysablen P_2O_5 machen es wahrscheinlich, daß auch bei der WOLFF-FERNBACHSchen Stärke durch Kochen das Anion abgespalten wird. Die hierdurch bedingte Steigerung der H-Ionen könnte zu einer Säurehydrolyse der Stärke führen. Diese Folgerungen wurden durch Verss. gestützt (vgl. im Original). Die Vorbehandlung der Stärke mit HCl steigert die H-Ionenkonzentration (nach Auswaschen der HCl) von $8,10^{-7}$ auf $3,9,10^{-6}$. Der osmotische Druck u. die Zunahme des ultrafiltrierbaren Anteiles während des Erhitzens der mit HCl vorbehandelten Stärke mit W. auf 120° deuten auf eine Zerkleinerung der Stärkemolate. Zusatz von $1,10^{-4}$ n. HCl hat auf die zeitliche Veränderung der physiko-chemischen Merkmale der Stärkelsgg. einen sehr geringen Einfluß: Die Viscosität und der osmotische Druck zeigen beim Erhitzen auf 120° fast denselben Verlauf, wie native Stärke. Die Leitfähigkeit steigt aber andauernd weiter, während in Lsgg. nativer Stärke allmählich Leitfähigkeitskonstanz auftritt. Bei Ggw. von $5,10^{-4}$ n. HCl fällt die Viscosität rasch ab; die Leitfähigkeit nimmt beim Erhitzen bedeutend zu; das Stärkemolat wird stark verkleinert; nach 3 Stdn. lassen sich reduzierende Stoffe nachweisen. Weitere Steigerung der Säurekonz. hat einen raschen und tiefergehenden Zerfall der Stärkesubstanz zur Folge. — Lösliche Stärke nach LINTNER (Journ. f. prakt. Ch. 34. 378). Diese durch Behandeln mit k. n. HCl hergestellte Stärke stellt ein Abbaustadium der nativen Stärke dar. Die Spaltung findet nicht am Orte der P-Bindung statt; mittlere Molargroße $M = 45-50000$. Die Viscosität ist geringer, der Viscositätsabfall beim Kochen mit W. ist derselbe wie bei nativer Stärke. Die Leitfähigkeit steigt beim Kochen, der osmotische Druck bleibt unverändert. Wird durch A. aus der Lsg. schwerer gefällt als native, diese Fällbarkeit wird durch SS. gesteigert, durch Alkalien erniedrigt. — Lösliche Stärke von KAHLBAUM. Mittlere Molatgröße 20000; die Viscosität ist gering; der osmotische Druck nimmt mit der Kochdauer ab; wird durch A. viel schwerer gefällt als native Stärke.

Löslichwerden der Stärke beim Entaschen durch Kältekoagulation. Die physiko-chemischen Merkmale der Malfitanostärke (vgl. SAMEC, v. HOEFFT, Kolloidchem. Beih. 5. 141; C. 1914. I. 37) konnte infolge der geringen Stabilität der Lsgg. nicht genau ermittelt werden. Der Dispersitätsgrad dieser Lsgg. ist wesentlich größer, als der einer nativen Stärke. Nach 6 maligem Lösen, Ausfrieren und darauffolgender 20-tägiger Dialyse ist P_2O_5 eben noch nachweisbar; die Fähigkeit, im elektrischen Strom zu wandern, geht symbat damit verloren; die Viscosität bewegt sich in den Grenzen typischer kristalloider Lsgg. und ist von der Rk. der Lsg. unabhängig. — Löslichwerden der Stärke durch Austrocknen. Trocknungsverss. bei Zimmertemp. (über H_2SO_4 im Vakuum) bei 60 und bei 105° ergaben nach Lösen und Erhitzen auf 120° folgendes. Mit zunehmender Intensität des Austrocknens nimmt der Dispersitätsgrad der Lsgg. zu. Die Viscosität ist um so kleiner, der osmotische Druck und der ultrafiltrierbare Anteil um so größer, je höher die Trocknungstemp. Jedes dieser Merkmale zeigt beim Erhitzen mit W. denselben Gang, wie bei der entsprechenden trockenen Behandlung nativer Stärke: der osmotische Druck, die Viscosität und die Alkoholfällbarkeit sinken, die Leitfähigkeit und der ultrafiltrierbare Anteil steigen. Beim Trocknen bei 105° treten reduzierende Substanzen auf. Der gebundene P wird beim Trocknen nicht wesentlich verringert; die Lsgg. zeigen dementsprechend an der Wanderung im elektrischen Feld negative Stärkeionen. Die H-Ionenkonzentration nimmt mit der Trocknungstemp. zu. Schon beim Austrocknen im Vakuum sinkt bei der mit HCl vorbehandelten Stärke die Molatgröße auf 5000; sie beträgt nach 2-tägigem Trocknen bei $105^\circ < 10000$. Gleichzeitig sinkt die Viscosität und die Alkoholfällbarkeit, der ultrafiltrierbare Anteil steigt. Beim Erhitzen mit W. steigt der osmotische Druck,

trotzdem ist eine Verfeinerung des Dispersitätsgrades anzunehmen. Der P wird auch bei der WOLFF-FERNBACHSchen Stärke nicht völlig abgespalten, obwohl ein viel größerer Teil in dialysable Form übergeht, als bei nativer. Die durch Erhitzen mit Glycerin auf 190° hergestellte l. Stärke (vgl. ZULKOWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 1398) ist ll. in k. W.; die Lsg. zeigt niedrige Viscosität u. leitet den elektrischen Strom sehr schlecht; Molatgröße unterhalb $M = 17000$; der P ist fast gänzlich abgespalten. — Nach SYNEWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 2415) durch Einw. von Na_2O_2 hergestellte Stärkelsgg. zeigen eine bedeutend verringerte Molatgröße. — Mittlere Molatgröße des KAHLBAUMSchen *Dextrins* = 12000; 60% der Lsg. passieren die Kollodiummembran. — Neue Verss. bestätigten die Anschauungen des Vfs. über die Alterung der Stärke. Die Alterung ist eine Fortsetzung der beim Lösen einsetzenden Vorgänge. Aus den Verschiedenheiten der Merkmale der l. Stärken folgt, daß die Benennung *lösliche Stärke* wissenschaftlichen Ansprüchen nicht genügt. (Kolloidchem. Beih. 7. 137–71. 21/8. [5/6.] Lab. f. physik.-chem. Biol. Univ. Wien.) SCHÖNFELD.

P. Karrer, *Über den Mechanismus der Kupplung von Diazoniumsalzen mit Aminen, Phenolen und Phenoläthern*. Das *Dipropyl-p-phenylendiamin*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$, läßt sich aus dem Dipropylanilin über das Nitrosoderivat nach dem für die Darst. des Dimethyl- oder Diäthyl-p-phenylendiamins üblichen Verf. gewinnen. Nach dem gleichen Verf. sollten das Dibutyl- und das Diisoamyl-p-phenylendiamin dargestellt werden. Bei der Übertragung der Verf. auf das Dibutyl- und Diisoamylanilin zeigte es sich, daß sich beide Verbb. nicht mehr nitrosieren lassen. Dagegen kuppeln sie, besonders leicht in Eg.-Lsg., mit Diazoniumsalzen. Als Azokomponente diente bei der Kupplung Diazosulfanilsäure, da sich die dabei entstehenden Azofarbstoffe über die gut krystallisierenden Na-Salze leicht rein gewinnen ließen. Bei der weiteren Unters. ergab sich, daß in diesen Azoverbb. nicht die Dibutyl-, bzw. Diisoamylazobenzolsulfosäure, $\text{R}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{Na}$, sondern die monoalkylierten Verbb. von der Formel $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ vorlagen. Hiernach wurde bei der Kupplung von Dibutyl-, bzw. Diisoamylanilin ein Alkylrest abgespalten. Hieraus ergeben sich für die Theorie der Azokupplung einige neue Gesichtspunkte, die der Vf. eingehend erörtert. Aus den Betrachtungen des Vfs. ergibt sich als wahrscheinlichste Hypothese über den Mechanismus der Diazokupplung folgendes. Bei der Kupplung eines Diazoniumsalzes mit einem primären, sekundären, tertiären Amin, einem Phenol oder Phenoläther addiert sich das Diazoniumsalz primär an den Stickstoff, resp. Sauerstoff unter B. von ammonium-, bzw. oxoniumartigen Zwischenkörpern; dann erst tritt Umlagerung zum Azofarbstoff ein. Ist der Stickstoff oder Sauerstoff schon zu schwer belastet, verfügt er also nicht mehr über genügende Restaffinität, so muß das Hindernis erst beseitigt werden, was durch Eliminierung einer Alkylgruppe erfolgt.

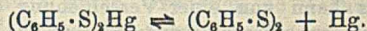
Dipropyl-p-phenylendiamin. Das *Halbsulfat*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$, wird erhalten, wenn man Nitrosodipropylanilin in W. mit Hydrosulfid reduziert, die Lsg. mit NaOH alkalisch macht, ausäthert und zu der getrockneten äth. Lsg. $\frac{1}{2}$ Mol. H_2SO_4 hinzufügt. Das Salz krystallisiert aus absol. A. in Blättchen, die sich am Licht und an der Luft rötlich färben. — *Butylaminoazobenzolsulfosaures Na*, $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{Na}$. Man setzt Dibutylanilin in Eg. mit Diazosulfanilsäure um und macht die mit W. verd. Lsg. mit NaOH alkalisch. Krystalle aus A., zl. in w. W. und w. verd. A., weniger l. in k. absol. A.; die wss. Lsg. gibt mit HCl einen roten Nd. der freien Azofarbstoffsäure. Aus dem Azofarbstoff wird nach der unten für das Isoamylphenylendiamin gegebenen Vorschrift das *Butyl-p-phenylendiamin* gewonnen. — *Isoamylaminoazobenzolsulfosaures Na*, $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot$

$\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{Na}$. Aus Diisoamylamin entsprechend der Butylverb. Gelborangefarbene Blätter aus A., ll. in h. W., etwas weniger l. in k. W. und A. — *Isoamyl-p-phenylendiamin*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2$. Aus dem oben beschriebenen Na-Salz in W. mittels Hydrosulfit. Blätterige Krystallmasse aus Ä., F. 31–32°. — *Dichlorhydrat*. Blätter. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1398–1406. 25/9. [4/8.] Frankfurt a. M. Chem. Abt. d. GEORG SPEYER-Hauses.) SCHMIDT.

H. Lecher, *Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels. II. Über das Thiophenolquecksilber*. Beim Phenyldisulfid und 1,1'-Bisdimethylaminodiphenyl-4,4'-disulfid (p-Dimethylanilinodisulfid) wurde eine relativ starke Beeinflussung der Farbe durch die Temp. festgestellt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 524; C. 1915. I. 1371).

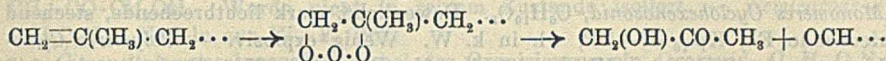
Farbe. Die früher gegebene Erklärungsart nimmt an, daß in bestimmten Fällen das Auflockern einer Valenz chromophor wirke. Um die Zulässigkeit dieser Annahme anderweitig zu prüfen, wurde nun eine Substanz untersucht, die thermisch dissoziiert. Wenn eine derartige Verb. $A\cdot B$ bis nahe an jene Temp. erwärmt wird, bei welcher der Zerfall in $A + B$ beginnt, so muß bis dahin auch eine Auflockerung der Valenz zwischen A und B erfolgen. Ein geeignetes Untersuchungsobjekt schien das *Thiophenolquecksilber* zu sein. Diese Verb. zerfällt in der Wärme in Phenyldisulfid u. Quecksilber: $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S})_2\text{Hg} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S})_2 + \text{Hg}\cdot\cdots$ Erwärmt man also dieses Mercaptid bis nahe an die Temp., bei welcher die Dissoziation beginnt, so erfolgt sicherlich dabei eine Lockerung der Schwefel-Quecksilberbindungen, und diese soll chromophor wirken. (Die Gruppen $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot$ sind die gleichen, die an der gelockerten Valenz hängen, die auch im Phenyldisulfid an der locker werdenden Bindung sitzen, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{Hg}-\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ u. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}-\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.) Es ließ sich also erwarten, daß die chromophore Valenzauflockerung beim Thiophenolquecksilber eine sichtbare Farbvertiefung bewirken würde, ähnlich wie beim Phenyldisulfid selbst. Dies geschieht auch wirklich. Das krystallisierte Thiophenolquecksilber ist bei Zimmertemp. farblos, bei etwa 125° schwach gelb. Die Lsgg. sind bei Zimmertemp. farblos, in der Hitze je nach Konzentration u. Temp. grüngelb bis gelb. Die Farbwechsel rühren nicht etwa bereits von der Zers. her, da diese sich durch Quecksilberabscheidung zu erkennen gäbe. Das krystallisierte p-Dimethylaminoderivat des Thiophenols ist beim Siedepunkte der fl. Luft farblos, bei Zimmertemp. citronengelb, bei 100° kräftig gelb.

Dissoziation. Bei Dest. des Thiophenolquecksilbers unter vermindertem Druck destilliert das Phenyldisulfid unzers. ab und wird so aus dem System entfernt. Die Spaltung des Mercaptids erfolgt daher quantitativ, wenn man von geringen Mengen sublimierter Quecksilberverb. absieht. Beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln scheidet sich das Quecksilber aus, und man sollte auch hier eine quantitative Zers. erwarten. Diese tritt aber nicht ein, es bleibt immer etwas Mercaptid unzers. Die Rk. ist also reversibel:



Diese Tatsache findet offenbar darin ihre Erklärung, daß Quecksilber in dem organischen Solvens (Bzl., Xylol) in geringer Menge l. ist und daher nicht vollständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Bereits in sd. Xylol, also bei 140°, können beide Richtungen der Rk. nachgewiesen werden. Die Zus. des Systems im Gleichgewicht bei 200° wurde ermittelt. Es wurden zu diesem Zwecke zwei Parallelverss. angesetzt. In ein Einschmelzrohr kam $\frac{1}{100}$ Mol. Mercaptid, in ein zweites $\frac{1}{100}$ Mol. Disulfid + $\frac{1}{100}$ Mol. Quecksilber. Als Lösungsmittel diente Bzl. Nach 6-stdg. Erhitzen beider Verss. auf 200° im gleichen Schüttelschießofen war der Inhalt beider Rohre völlig identisch geworden, der Gleichgewichtszustand war erreicht. 7% des Thiophenolquecksilbers waren als solches, 93% in Form der

liefert. Bei der Behandlung dieses Semicarbazons mit Ozon zeigte sich, daß glatt 1 Mol. Ozon angelagert wird, während die Semicarbazongruppe unverändert bleibt. Bei der Spaltung dieses Ozonids konnten nun aber zwei Semicarbazone isoliert werden, die als *Methyloctanonalmonosemicarbazon*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (aus dem wahren Citronellal entstehend) u. als γ -*Methyladipinsäurehalbalddehydsemicarbazon*, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ (aus dem Rhodinal entstehend) identifiziert wurden. Hiernach müßte man annehmen, daß das Ozon eine umlagernde Wrkg. auf die Doppelbindung ausüben kann, doch ist es auch nicht ausgeschlossen, daß das Citronellalsemicarbazon doch ein außerordentlich schwer trennbares Gemenge darstellt. Zu den früheren Unterss. über die Oxydation des Citronellalacetals mit Ozon ist zu bemerken, daß die durch weitere Oxydation des primär entstehenden *Dihydrozycitronellalacetals* mit Chromsäure erhaltene Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2981) die früher als *3,7-Dimethyloctan-7-oldial*, $\text{OCH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, angesehen wurde, wahrscheinlicher *3,7-Dimethyloctan-7-ol-6-on-1-al*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, ist. Bei der Zerlegung der Ozonide des Citronellals ist jetzt eine neue Reaktion beobachtet worden, indem unter den Zerlegungsprodd. *Acetol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, nachgewiesen wurde. Seine B. könnte durch eine peroxyartige Umlagerung:



erklärt werden, die auch verständlich machen würde, auf welche Weise das wahre Citronellal zu den vom Rhodinal abzuleitenden Oxydationsprodd. führen kann, doch ist Vf. der Ansicht, daß es sich hier nur um eine Nebenreaktion handelt, weil das Acetol nur in sehr geringer Menge und bei der Ozonisierung des Citronellalsemicarbazons garnicht entsteht.

Über die Verwendung des Ozons als Hilfsmittel zur Konstitutionsaufklärung stickstoffhaltiger Verbb. war bisher nur bekannt, daß die Oximido-gruppe durch Ozon unter Regenerierung des Carbonyls abgetrennt werden kann. Aus dem Vorstehenden geht weiter hervor, daß die Semicarbazongruppe bei der Ozonisierung intakt bleibt. Es war zunächst zu untersuchen, ob sich die doppelte Bindung in Aminen ganz allgemein wie im Allylamin verhält, das zu Formaldehyd und Aminoacetaldehyd oxydiert wird.

Bei der erschöpfenden Methylierung des *Piperidins* entsteht das sogenannte *Dimethylpiperidin*, das nach LADENBURG u. MERLING als *1-Dimethylaminopenten-4*, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$, aufzufassen ist, und weiterhin *Piperylen*, das *Pentadien-1,4*, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, nach THIELE aber *Pentadien-1,3*, $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$, sein soll. Die Richtigkeit der LADENBURG'schen Formel für das sogen. Dimethylpiperidin konnte sowohl durch Synthese aus Pentamethyldibromid und Trimethylamin als auch durch Oxydation zu 4-Dimethylaminobutanal bestätigt werden. Die Aufklärung des Piperylens konnte wegen der furchtbaren Explosionskraft seines Diozonids noch nicht abgeschlossen werden. Zu der Oxydation des Allylamins wurde noch beobachtet, daß man die Aminogruppe durch Einführung der Carbäthoxygruppe so weit schützen kann, daß sich *Carbäthoxyaminoacetaldehyd* in freiem Zustande isolieren läßt.

Durch Oxydation des *Benzoyldihydrocarvylamins* zu *1-Methyl-2-benzoylamino-4-äthanoylcyclohexan* konnte bewiesen werden, daß die Lage der Doppelbindung in Dihydrocarvylamin noch ebenso wie im Carvoxim in 8,9-Stellung ist. Ferner ergibt die Oxydation der Benzoylverb. des *Dihydroterpenylamins*, das aus Dihydrocarvylamin mit Salzsäure entsteht, daß bei dieser Rk. die Doppelbindung von 8,9 nach 8,4 wandert. Auch das *Formyl*-, *Acetyl*-, *Semioxalyl*- u. *Carboxäthylidihydro*-

carvylamin lassen sich zu den entsprechenden Ketonen oxydieren. Im letzteren Falle gelang es auch, durch Verseifung die freie Base zu erhalten. Diese Arbeit, die Aminoaldehyde und Aminoketone mit Hilfe des Ozons präparativ zugänglich macht, soll noch fortgesetzt werden, würde aber durch den Krieg unterbrochen.

Durch Oxydation des α -Stilbazols läßt sich α -Pyridylaldehyd gewinnen, der sich in einer Reihe von Derivaten dem Benzaldehyd ganz analog zeigt. Ebenso kann man von dem sogen. *Benzoylmetanicotin* (III.) aus zu dem β -Pyridylaldehyd gelangen, der dem α -Aldehyd sehr ähnlich ist.

Experimenteller Teil. *Zur Kenntnis der Ozonide des Pinens und Cyclohexens.* (Bearbeitet von Richard Seitz.) *Pinen* lieferte auch bei erneuten Verss. unter verschiedenen Bedingungen mit Ozon ein Gemisch verschiedener Ozonide, aus denen ein reines, normales, monomeres Ozonid nicht isoliert werden konnte. Bei der Ozonisierung des *Cyclohexens* konnte ein öliges, monomeres Ozonid, wenn auch nur in kleiner Menge, erhalten werden; das feste polymere Ozonid entsteht unter allen Umständen; ein Oxozonid entsteht in geringer Menge, wenn die Ozonisierung in Chlf. oder CCl_4 oder bei Gegenwart von etwas Carbonylchlorid vorgenommen wird. Das α -Cyclohexenozonid von v. SPLAWA-NEYMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3552; C. 1908. II. 1680) ist richtiger als *polymeres Cyclohexenozonid* und das β -Cyclohexenozonid als *polymeres Cyclohexenoxozonid* zu bezeichnen. *Monomeres Cyclohexenozonid*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$. Bewegliche, stark lichtbrechende, stechend riechende Fl., K_p_{10} 47–52°, wl. in k. W. Wenig explosiv. — *Polymeres Cyclohexenozonid*, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3)_2$. Weiße, körnige M., F. ca. 60–65°. Explodiert bei 140 bis 150° heftig, l. in sd. A., absol. Ä. und Chlf. Liefert beim Erhitzen mit W. Cyclopentanaldehyd, Adipinsäure, Adipinsäurehalbaldehyd u. *Adipinsäuredialdehyd*. D_{10}^{19} 1,003, $n_D^{19} = 1,43067$. Aus der Moldispersion geht hervor, daß die Verb. ein wahrer Dialdehyd ist.

Zur Kenntnis der Ozonide des Cyclopentens. (Bearbeitet von Hans Wagner.) *Monomeres Cyclopentenzonid*. Gelbliche, zähe Fl., K_p_{10} 60–62°. Explodiert beim Erhitzen in größeren Mengen schon bei 50–55° heftig. — *Polymeres, explosives Cyclopentenzonid*, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3)_2$. Weißes, krystallinisches Produkt. Unl. in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln. Explodiert bei 94°. Zersetzt sich mit Natronlauge unter Braunfärbung. — *Polymeres nicht explosives Cyclopentenzonid*, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3)_x$. Entsteht aus dem monomeren Ozonid im Sonnenlicht. Weißes, krystallinisches Prod. von geringem Explosionsvermögen. Verhält sich im übrigen wie das explosive Ozonid. — *Monomeres Cyclopentenzonoxozonid*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Gelbes, ziemlich dünnfl. Produkt von äußerst penetrantem Geruch, l. in Chlf., Essigester und Eg. Explosiv. Konz. H_2SO_4 reagiert explosionsartig. Geht beim Stehen in das monomere Ozonid über. — *Polymeres Cyclopentenzonoxozonid*, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_2$. Weiße, krystallinische M., unl. in organischen Lösungsmitteln. Sehr explosiv. Wird schnell und leicht von W. zers. Reagiert mit konz. H_2SO_4 lebhaft, mit Natronlauge nicht. — *Dimeres Cyclohexanzonoxozonid*, $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_2$. Gallertartige, weiße Masse. Unl. in organischen Lösungsmitteln.

Nebenprod. bei der Reduktion des Cyclopentanons. *Cyclopentanon*. Aus Adipinsäure und Bariumhydroxyd bei allmählichem Erhitzen bis auf 295°. K_p_{17} 37–38°, K_p_{12} 31–32°. Liefert bei der Reduktion mit Natrium u. Ä., wenn nicht absoluter, sondern gewöhnlicher alkoholhaltiger Ä. verwendet wird, neben Cyclopentanol u. dem normalen Pinakon noch α -Cyclopentylcyclopentanol, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (V.) (unter intermediärer B. des Kondensationsprod. IV.). Öl. K_p_{12} 116–117°. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure α -Cyclopentylcyclopentanon (VI.). Farbloses Öl von zartem Pfefferminzgeruch. K_p_{12} 117–118°. — *Benzal- α -cyclopentylcyclopentanon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$. Aus vorstehender Verb. mit Benzaldehyd und Natronlauge. K_p_{10} 240°. Schwachgelbe Nadeln aus A., F. 97–98°. — α -Cyclo-

pentylcyclopenten, $C_{10}H_{16}$. Aus α -Cyclopentylcyclopentanol mit Kaliumbisulfat bei $180-190^\circ$. Öl. Kp.₁₇ $82-83^\circ$, Kp.₁₈ 79° , unl. in Wasser, l. in A., Ä., Bzl., Chlf. $D_{20}^{22.5}$ $0,8953$, $n_D^{22.5} = 1,48627$. Liefert mit Ozon ein Gemisch von normalem Ozonid und Oxozonid.

Zur Kenntnis der Konstitution des Citronellals. (Bearbeitet von Friedrich Comberg.) Das Ozonid des Citronellaldimethylacetals liefert bei der Spaltung mit h. W. Acetonsuperoxyd, Methyloctanonalperoxyd, Ameisensäure, β -Methyladipinsäure, β -Methyladipinsäuredialdehyd, β -Methyladipinsäurehalbdehyd und Acetol. Die Trennung der Prodd. läßt sich im Referat nicht wiedergeben. Der β -Methyladipinsäuredialdehyd liefert als Peroxyd bei der Behandlung mit Alkali anscheinend 5-Methylcyclopenten-1-aldehyd-1 (VII), der nicht in freiem Zustande isoliert werden konnte. — Semicarbazon (?), $C_8H_{13}ON_3$. Krystalle aus Aceton, F. 181° , l. in A., unl. in W. und Ä. — β -Methyladipinsäurehalbdehyd lieferte als Peroxyd bei der Behandlung mit Alkali anscheinend 5-Methylcyclopenten-1-carbonsäure-1 (II). Gelbliches Öl. Kp.₁₈ $100-130^\circ$. — $AgC_7H_{13}O_3$. — Methyloctanonalperoxyd, $C_9H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C(O_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CHO$ (?). Gelbes Öl. Kp.₁₄ ca. 100° . Liefert bei der Behandlung mit Alkali neben β -Methyladipinsäure und deren Halbdehyd Acet-p-tetrahydrotoluol (I). Farbloses Öl. Kp.₇₈₀ $212-215^\circ$. — Semicarbazon, $C_{10}H_{17}ON_3$. Krystalle aus acetonfreiem Methylalkohol, F. $219-220^\circ$. — Acetol, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2OH$. Wurde nicht in reinem Zustande isoliert. — Semicarbazon, $C_4H_9O_2N_3$. Nadeln aus W., F. 196° .

Citronellalsemicarbazon liefert bei der Ozonisierung ein Oxozonid, $C_{11}H_{21}O_2N_3$. Gelbliche, amorphe Masse. Dasselbe ergibt bei der Spaltung mit h. W. folgende beiden Körper: Semicarbazon des 3-Methyloctanon-7-als-1, $C_{10}H_{19}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbliche Nadelchen aus Methylalkohol, F. 185° . — Semicarbazon des γ -Methyladipinsäurehalbdehyds, $C_8H_{15}O_2N_3 = HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Amorphe, gelbe Masse, F. $120-125^\circ$.

Zur Kenntnis der Konstitution des Dimethylpiperidins und des Piperylens. (Bearbeitet von Friedrich Düvel.) Die Synthese des sogen. Dimethylpiperidins von A. H. v. Hofmann gelang auf folgende Weise: Pentamethylendibromid liefert mit Trimethylamin in A. bei 80° das betreffende bisquartäre Ammoniumbromid (Dibrommethylat des Tetramethyl-1,5-diaminopentans), $C_{11}H_{25}N_2Br_2 = (CH_3)_3 \cdot BrN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NBr(CH_3)_3$. Weiße Krystalle, l. in A., Methylalkohol und W., unl. in Ä., Lg. und Bzl. Farblose Stäbchen. Bei 300° noch nicht geschmolzen. Geht beim Umkrystallisieren aus A. teilweise über in das ungesättigte quartäre Ammoniumbromid (Brommethylat des 1-Dimethylaminopentens-4), $C_9H_{18}NBr = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NBr(CH_3)_3$. Weiße Prismen ohne F., wl. in k. A. Das bisquartäre Ammoniumbromid gibt mit feuchtem Silberoxyd in W. zunächst die freie Ammoniumbase, die beim Erhitzen Dimethylaminopentens-4 (Dimethylpiperidin), $C_7H_{15}N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, liefert. Fl., Kp. 118° , $D_{20}^{17.5}$ $0,7548$, $n_D^{17.5} = 1,42017$. — Oxalat, $C_9H_{17}O_4N = C_7H_{15}N \cdot C_2H_2O_4$. Farblose Stäbchen aus A., F. 122° , sll. in W., zwl. in A. und Chlf. Gleichzeitig mit dem Dimethylpiperidin entsteht beim Erhitzen der vorher erwähnten Ammoniumbase Piperülen. Kp. $42-44^\circ$, $D_{20}^{16.5}$ $0,6957$, $n_D^{16.5} = 1,44020$. Liefert bei der Ozonisierung ein äußerst explosives Ozonid, das bei der Spaltung Ameisensäure und vielleicht Acetaldehyd ergibt. Das Dimethylaminopentens-4 gibt bei der Ozonspaltung δ -Dimethylaminobuttersäure und deren Aldehyd. δ -Dimethylaminobuttersäure. Hydrochlorid, $C_6H_{13}O_2N \cdot HCl$. Nadelbüschel aus A. + Ä. — F. 146° . — $(C_6H_{13}O_2N)_2PtCl_6$. Gelbbraune, verzweigte Stäbchen aus A. + W., ll. in W., wl. in A. — δ -Dimethylaminobutyraldehyd. Wasserhelles, dickliches Öl. Kp.₁₂ 42 bis 45° . Konnte nicht ganz rein erhalten werden, da es durch Trockenmittel kon-

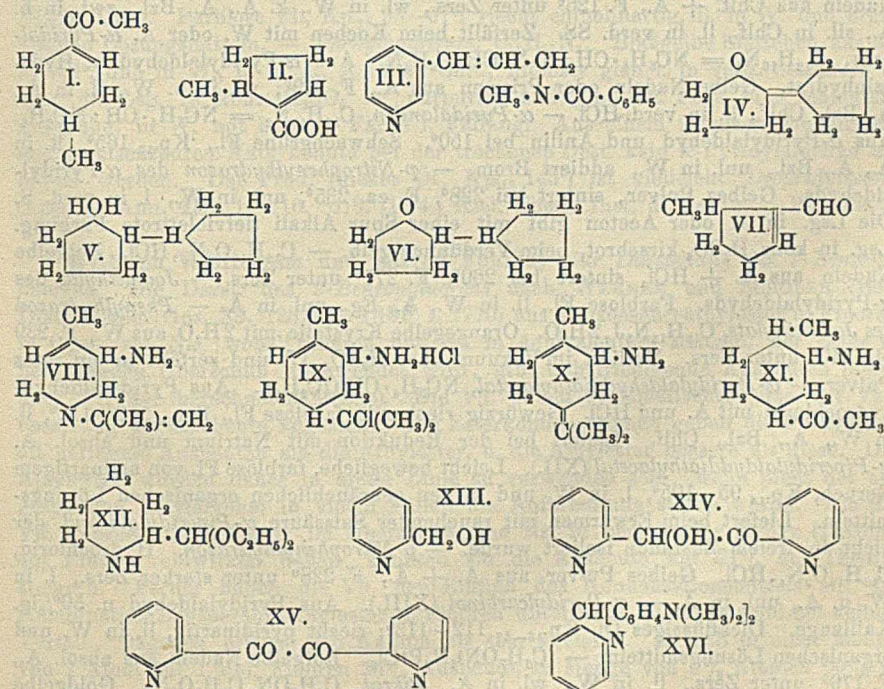
densiert wird. Schon bei der Vakuumdestillation geht es teilweise über in eine Verb. $C_{12}H_{24}ON_2$. Gelbliches, stark alkalisch reagierendes Öl von widerlichem Geruch. Kp.₁₁ 142°. Wirkt nur schwach reduzierend. — δ -Dimethylaminobutyraldehyddiäthylacetal, $C_{10}H_{22}O_2N$. Aus dem Hydrochlorid des Aldehyds in A. mit trockenem HCl. Wasserklare Fl. von basischem Geruch. Kp.₁₁ 94—95°, D.^{20,5} 0,8662, n_D^{20,5} = 1,42267. — Oxalat, $C_{10}H_{22}O_2N, C_2H_2O_4$. Blättchen aus A. und Ä. F. 118°. — Pikrat, $C_{10}H_{22}O_2N, C_6H_5O_7N_3$. Stäbchen aus A. Prismen aus Ä., F. 113 bis 114°, ll. in A., zwl. in Ä. — Jodmethylat, $C_{11}H_{23}O_2NJ$. Weißes Pulver. Erweicht bei 40°. Bei 50° völlig geschm. Liefert mit Silberhydroxyd und beim Erhitzen der entstehenden Ammoniumbase anscheinend Crotonaldehyddiäthylacetal, $C_8H_{16}O_2 = CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Wasserhelle Fl. Kp.₁₀ 40—44°, D.¹⁸ 0,8473, n_D¹⁸ = 1,41618. Verss. zur Verschiebung der Doppelbindung in Dimethylaminopenten-4 lieferten kein Ergebnis.

Über Dihydrocarvylamin, Dihydroterpenylamin und Carvylamin. (Bearbeitet von George Francis Morrell.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2560; C. 1911. II. 1340.) Benzoyldihydrocarvylamin liefert bei der Oxydation mit Ozon 1-Methyl-2-benzoylamino-4-acetylcyclohexan (l. c.). Weiße Nadeln aus verd. A., F. 218—219°, unl. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. Die Abspaltung der Benzoylgruppe gelang nicht. — Nitrophenylhydrazon, $C_{22}H_{26}O_3N_4$. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol. F. 252°. — Semicarbazon. Weiße Nadelchen. F. gegen 200°. — α -Benzoyldihydroterpenylamin (l. c.) liefert bei der Oxydation mit Ozon Cis-2-Benzoylamino-1-methylcyclohexanon-4 (l. c.). Weiße Nadeln aus verd. A., F. 184—185°, sll. in A. u. Eg., ll. in W. — Nitrophenylhydrazon. Undeutliche Krystalle, F. gegen 248° unter Zers. — Semicarbazon, $C_{15}H_{20}O_2N_4$. Nadelbüschel aus W. + A., F. 194° unter Zers. Nicht ganz rein. — β -Benzoyldihydroterpenylamin liefert bei der Oxydation mit Ozon Trans-2-Benzoylamino-1-methylcyclohexanon-4, $C_{14}H_{17}O_2N$. Nadeln aus verd. A., F. 150—151°. — Dihydroterpenylamin liefert beim Erhitzen seines Phosphats im Vakuum neben Terpinen anscheinend das schon von HARRIES beschriebene Mentadien.

Carvylamin (VIII). Aus Carvonoxin in A. + Eg. mit Zinkstaub. Öl. Kp.₂₅ 120°, Kp._{12,5} 94—95°, D.¹⁹ 0,9168, $[\alpha]_D^{19} = 105,8^\circ$, n_D¹⁹ = 1,49820. (Enthält nur geringe Beimengungen von β -Base.) — Hydrochlorid, $C_{10}H_{15}NH_2, HCl$. Weißes Pulver. Sintert bei 215°, F. gegen 220°, sll. in W. + A. — α -Benzoylcarvylamin, $C_{10}H_{15}NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Feine Nadeln, F. 174°. — Dihydrochlorid des Carvylamins, $C_{10}H_{15}NCl, HCl$ (IX). Aus Carvylamin in Ä. bei längerem Einleiten von HCl-Gas. Krystalle aus Ä., F. gegen 145°, sll. in W., A. + Ä. Liefert mit Pyridin bei 100° neben anderen Prodd. Terpenylamin (X), das nicht rein erhalten werden konnte. Öl. Kp.₁₃ 101—104°.

Über 1-Methyl-2-amino-4-äthanoylcyclohexan. (Bearbeitet von Sydney Smith.) In Fortsetzung der im vorstehenden Abschnitt mitgeteilten Verss. sollte die in der Überschrift genannte Ketobase untersucht werden. Ihre Darst. gelang am besten aus der betreffenden Carbäthoxyverb. Acetyldihydrocarvylamin. Aus Dihydrocarvylamin und Essigsäureanhydrid. Krystalle aus W. oder verd. Aceton, F. 131—132°. Liefert bei der Oxydation mit Ozon 1-Methyl-2-acetylamino-4-äthanoylcyclohexan, $C_{11}H_{19}O_2N$ (analog XI). Nadeln aus Essigester, F. 193—194°, sll. in A., Bzl., Aceton, zll. in W., wl. in Ä. Sehr beständig gegen starke SS. — Semicarbazon. Weiße Krystalle, F. 234—235° unter Schäumen. — *p*-Nitrophenylhydrazon, $C_{17}H_{24}O_3N_4$. Hellgelber Nd., F. 229° unter Gasentw. — Oxim, $C_{11}H_{20}O_2N_2$. Weiße Krystalle, zers. sich bei 221°. — Dihydrocarvylamin liefert mit wasserfreier sd. Ameisensäure eine Verb. $C_{11}H_{19}ON$ (Formyldihydroterpenylamin?). Farblose Nadeln aus Aceton, F. 152—153°, ll. in Bzl., A., Essigester, swl. in absol. Ä. — Formyldihydrocarvylamin, $C_{11}H_{19}ON$, entsteht aus Dihydrocarvylamin und Ameisensäureester bei 125°.

Farbloses, dickes Öl, Kp_{15} 179—180°, ll. in organischen Lösungsmitteln, wl. in W. Liefert bei der Oxydation mit Ozon 1-Methyl-2-formylamino-4-äthanoylcyclohexan, $C_{10}H_{17}O_2N$ (analog XI.). Weiße Prismen aus Bzl., F. 120—121°, ll. in A., Bzl., Essigester, Aceton, wl. in Ä. Spaltet beim Kochen mit starker Salzsäure die Formylgruppe ab. — Oxim, $C_{10}H_{15}O_2N_2$. Nadeln aus Essigester, F. gegen 179°. — *Semiphenylhydrazon*, $C_{16}H_{22}O_3N_4$. Gelbe Nadeln aus A., zers. sich bei 239°. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{20}O_2N_4$. Weiße Körnchen aus A., F. 201° unter Gasentw. Mit Oxalsäurediäthylester liefert Dihydrocarvylamin bei 135° nebeneinander folgende beiden Verbh.: *Oxalyldihydrocarvylamin*, $C_{22}H_{26}O_2N_2 = (C_{10}H_{17}NH \cdot CO)_2$. Weiße Nadeln aus Bzl., F. 250°, wl. in A., Aceton und Essigester, zll. in Bzl. u. Lg., unl. in Ä. — *Semioxalyldihydrocarvylamin*, $C_{14}H_{23}O_3N = C_{10}H_{17}NH \cdot CO \cdot COOC_2H_5$, Kp_{15} 195 bis 210°. Weiße Nadeln aus Lg., F. 94°, ll. in A., Bzl., Aceton und Essigester, wl. in Lg. Letztere Verb. liefert bei der Oxydation mit Ozon 1-Methyl-2-semioxalylamino-4-äthanoylcyclohexan, $C_{13}H_{21}O_4N = C_6H_9(CH_3)(NH \cdot CO \cdot COOC_2H_5)(CO \cdot CH_3)$. Weiße Nadeln aus Lg., F. 107°, ll. in Bzl., A., Essigester und Aceton, zll. in W., unl. in Ä. Wird beim Kochen mit Salzsäure leicht verseift. — Oxim, $C_{13}H_{22}O_4N_2$. Weiße Nadeln, F. 140° unter Zers. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{19}H_{20}O_5N_4$. Gelbe Nadeln aus A., F. 218—219° unter Zers. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{24}O_4N_4$. Weißer Nd., F. 168°. — *Carbäthoxydihydrocarvylamin*, $C_{18}H_{22}O_2N = C_6H_9(CH_3)(NH \cdot CO_2C_2H_5)[C(CH_3):CH_2]$. Aus Dihydrocarvylamin in Ä. mit Chlorkohlensäureester u. Kaliumcarbonat. Weiße Nadeln aus A., F. 88°, ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W. und PAe. Liefert bei der Oxydation mit Ozon 1-Methyl-2-carbäthoxamino-4-äthanoylcyclohexan, $C_{12}H_{21}O_3N = C_6H_9(CH_3)(NH \cdot CO_2C_2H_5)(CO \cdot CH_3)$. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 127°, ll. in A. und Bzl., zll. in Lg., wl. in PAe. — *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{13}H_{26}O_4N_4$. Gelbe Nadeln aus A., F. 200°. — *Semicarbazon*, $C_{13}H_{24}O_3N_4$. Weiße Körnchen aus verd. Methylalkohol, F. 181°. — Oxim, $C_{12}H_{22}O_3N_2$. Nadeln aus



Methylalkohol, F. 144—145°. Die Carbäthoxyverb. gibt mit konz. Salzsäure bei 105° *1-Methyl-2-amino-4-äthanoylcyclohexan*, $C_9H_{17}ON$ (XI). Farblose, leicht beweglich, schnell erstarrende Fl., Kp_{11} 65—68°, F. 119—122°. — $C_9H_{17}ON, HCl$. Weiße Nadeln aus absol. A., F. 183—185° unter Schäumen, ll. in A. und W., unl. in Ä., Bzl., Aceton. — *Oxim*, $C_9H_{18}ON_2$. Weiße Nadeln aus A., F. 151°. — *Benzoylverb.* Identisch mit den durch Ozonxydation aus Benzoyldihydrocarvylamin entstehenden, weiter oben beschriebenen 1-Methyl-2-benzoylamino-4-acetylcyclohexan.

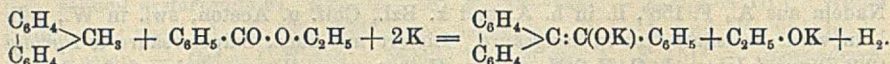
Über Aldehyde der Pyridin- und Piperidinreihe. (Bearbeitet von Georg H. Lónárt.) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 808; C. 1914. I. 1438.) α -Stilbazol. Aus α -Picolin, Benzaldehyd und Chlorzink bei 200°, Kp_{14} 194°. Weiße Krystalle aus verd. A., F. 91°. — *Osonid*. Feinkörniger, weißer Nd. Liefert bei der Zerlegung α -Pyridylaldehyd. Darst. Aus α -Stilbazol durch Ozonisierung in starker Salzsäure. Wasserklare, stark lichtbrechende Fl., Kp_{13-14} 62—63°, Kp_{16-17} 70 bis 71°, Kp_{760} 181° (F. i. D.). Riecht scharf stechend, schmeckt brennend scharf; ll. in W., A., Ä. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Wärme, ammoniakal. Silberlsg. bei gewöhnlicher Temp. $D_{18.5}^{18.5}$ 1,1255, $n_D^{18.5}$ = 1,53886. — Hydrochlorid, $C_8H_8ON, HCl + H_2O$. Weiße, prismatische Nadeln mit 1 Mol. H_2O , F. ca. 103—107°, sll. in W. u. A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., Aceton. — α -Pyridylaldehyd liefert mit Natriumbisulfit kein Additionsprod., sondern anscheinend ein saures Sulfit, $C_8H_8ON, H_2SO_3 + H_2O$. Weiße Nadeln, sublimiert bei ca. 160°, ohne zu schm.; swl. in k. W., unl. in A. — *Pikrat*. Gelbe Nadeln aus W., F. ca. 101—102°. Bei der Ozonisierung von α -Stilbazol in starker Salzsäure entsteht als Nebenprod. eine Verb. $C_{12}H_{12}NCl$ (*Phenyl- α -pyridylchloräthan?*), $NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_5$ oder $NC_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (?). Krystalle aus A., F. 153—154°. — $C_{13}H_{12}NCl, HCl$. Farblose Prismen, l. in W. u. Ä., ll. in A. u. Bzl. — Verb. $C_{13}H_{13}N_6$ ($NC_6H_4 \cdot CH : NH$)₂. Aus α -Pyridylaldehyd und konz. Ammoniak. Citronengelbe Prismen aus Ammoniak. Gelbliche Nadeln aus Chlf. + Ä., F. 126° unter Zers., wl. in W., k. A., Ä., Bzl., zwl. in h. A., sll. in Chlf., ll. in verd. SS. Zerfällt beim Kochen mit W. oder A. α -Pyridalazin, $C_{12}H_{10}N_4 = NC_6H_4 \cdot CH : N \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_4N$. Aus α -Pyridylaldehyd u. Hydrazinhydrat. Gelbe Nadeln oder Prismen aus A., F. 149°; wl. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., ll. in verd. HCl. — α -Pyridalanilin, $C_{12}H_{10}N_2 = NC_6H_4 \cdot CH : NC_6H_5$. Aus α -Pyridylaldehyd und Anilin bei 150°. Schwachgrüne Fl., Kp_{13} 165°, ll. in A., Ä., Bzl., unl. in W., addiert Brom. — *p-Nitrophenylhydrazon* des α -Pyridylaldehyds. Gelbes Pulver, sintert bei 228°, F. ca. 235°, unl. in W., l. in verd. S. Die Lsg. in A. oder Aceton gibt mit einer Spur Alkali tiefviolettrote Färbung. Lsg. in konz. H_2SO_4 kirschrot, beim Verdünnen gelb. — $C_{12}H_{10}O_2N_4, HCl$. Rotgelbe Nadeln aus A. + HCl, sintert bei 260°, F. 277° unter Zers. — *Jodmethylat* des α -Pyridylaldehyds. Farblose Fl., ll. in W., A., Eg., unl. in Ä. — *Phenylhydrazon* des *Jodmethylats*, $C_{13}H_{13}N_3J, 2H_2O$. Orangegelbe Krystalle mit $2H_2O$ aus W., F. 239 bis 240° unter Zers. Verliert im Vakuum über H_2SO_4 W. und zerfällt in ein rotes Pulver. — α -Pyridylaldehyddiäthylacetal, $NC_6H_4 \cdot CH(OC_2H_5)_2$. Aus Pyridylaldehydhydrochlorid mit A. und HCl. Gewürzig riechende farblose Fl., Kp_{14} 110—112°, ll. in W., A., Bzl., Chlf. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und absol. A. α -Piperidylaldehyddiäthylacetal (XII). Leicht bewegliche, farblose Fl. von aminartigem Geruch, Kp_{14} 95—105°, l. in W. und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure α -Piperidylaldehyd, der nicht in freiem Zustande isoliert wurde. — *p-Nitrophenylhydrazon*. Hydrochlorid, $C_{12}H_{10}O_2N_4, HCl$. Gelbes Pulver aus A. + Ä., F. 228° unter starker Zers., l. in W. u. A., unl. in Ä. — α -Pyridylcarbinol (XIII). Aus Pyridylaldehyd u. 50%ig. Kalilauge. Dickflüssiges Öl, Kp_{16-17} 112—113°; riecht pyridinartig, ll. in W. und organischen Lösungsmitteln. — $(C_6H_7ON)_2H_2PtCl_6$. Rotgelbe Nadeln aus absol. A., F. 179° unter Zers., ll. in W., wl. in A. *Pikrat*, $C_8H_8ON, C_6H_5O_7N_3$. Goldgelbe

Krystalle aus A., F. 159°, swl. in k. A. Gleichzeitig mit dem Carbinol entsteht *Picolinsäure*. Krystalle als Bzl., F. 135°. — α -*Pyridoin* (α -*Pyridoylpyridylcarbinol*), $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (XIV.) Aus Pyridylaldehyd in W. bei Ggw. von Cyankalium. Gelbe Nadeln aus A., F. 156°, ll. in h. A. und k. Bzl., Chlf. u. Aceton, swl. in W., gelb l. in verd. Salzsäure, rot in Essigsäure. Liefert mit konz. Salpetersäure α -*Pyridyl* (2,2-*Dipyridylglyoxal*), $C_{12}H_8O_2N_2$ (XV.). Helle citronengelbe, anscheinend rhombische Krystalle aus A., F. 154—155°. — α , α -*Dipyridyläthylen* (*Pyridostilben*), $C_{12}H_{10}N_2$ = $NC_5H_4 \cdot CH : CH \cdot C_5H_4N$. Aus α -Pyridylaldehyd und α -Picolin mit Chlorzink bei 200°, Kp.₁₇ ca. 200°. Farblose Nadeln aus Ä., F. 118—119°, ll. in k. A. und Chlf. und w. Ä., unl. in W., ll. in verd. SS. Liefert mit Brom in Eg. *symm. α , α -Dipyridyläthylen*dibromid, $C_{12}H_{10}N_2Br_2$ = $NC_5H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_5H_4N$. Weiße Prismen aus verd. A., F. 153—154°, ll. in k. Chlf., w. A., Bzl., Eg., sowie in verd. Salzsäure, zwl. in Ä. und verd. Eg., unl. in W. — *p*₂-*Tetramethyldiaminodiphenyl- α -pyridylmethan*, $C_{22}H_{22}N_8$ (XVI.). Aus α -Pyridylaldehyd und Dimethylanilin beim Erhitzen mit Chlorzink. Farblose Blättchen oder bräunliche Krystalle aus verd. A., F. 110°. Liefert bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in verd. Salzsäure *p*₂-*Tetramethyldiaminodiphenyl- α -pyridylcarbinol* (analog XVI.). Der Farbstoff (Chlorzinkdoppelsalz) bildet einen metallisch glänzenden Nd. Die Lsg. ist blautichiger, als die des Malachitgrüns. Das Absorptionsspektrum zeigt im Vergleich zu dem des Malachitgrüns schwächere Absorption im Rot, die jedoch kontinuierlich gegen Ultrarot wächst. Bei der Kondensation mit Cyclohexanon bei Ggw. von NaOH liefert α -Pyridylaldehyd nebeneinander folgende beiden Verb.: *Verb. $C_{18}H_{16}ON_2$* (2,6-*Dipyridalcyclohexanon*?). Weiße Nadeln aus A., F. 193°, swl. in Ä., Bzl., Chlf., W., zwl. in k. A., ll. in verd. S. *Verb. $C_{18}H_{20}O_3N_2$* (2,6-*Dipyridyloxymethylcyclohexanon*?). Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 127°, swl. in W., ll. in Ä., Bzl., Chlf. und A., sowie in verd. SS.

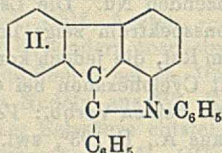
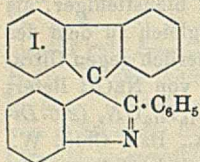
Benzoylmetanicotin (III.) liefert bei der Oxydation mit Ozon β -*Pyridylaldehyd*, $NC_5H_4 \cdot CHO$. Farblose Fl., Kp.₁₈ 95—97°; riecht chinolinartig, ll. in W. und organischen Lösungsmitteln. — *Phenylhydrazon*, $C_{12}H_{11}N_3$. Blaßgelbe Blättchen aus A., F. 158°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., intensiv gelb l. in verd. Salzsäure u. Eg.; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist purpurrot und gibt mit $FeCl_3$ eine schmutzig grünliche, in W. mit brauner Farbe l. Fällung. Aus einem Gemisch von picolin- und ameisensaurem Kalk konnte bei der trockenen Dest. kein α -Pyridylaldehyd erhalten werden. Das Prod. (dickes Öl, Kp.₁₅ 145°) ist vielleicht *Dipyridylketon*. (LIEBIGS Ann. 410. 1—116. 31/8. [12/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Wilhelm Wislicenus und Alfred Fehle, *Zur Darstellung des 9-Benzoylfluorens*. Die Darst. des 9-Benzoylfluorens nach WERNER und SCHÖLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1287; C. 1906. I. 1770) aus Benzoesäureäthylester u. Fluoren in Ggw. von Na, wobei Fluoren und Na in äquivalenteren Mengen, der Ester in bedeutenden Überschuß angewendet wird, gibt unbefriedigende Ausbeuten (nicht über 7% der berechneten Menge). Die Vf. haben systematische Verss. zur Verbesserung der Ausbeute angestellt. Bei Esterkondensationen geben die Methylester oft geringere Ausbeuten als die Äthylester, u. die Amylester bessere als diese. Die Amylester würden daher in erster Linie zu verwenden sein, wenn nicht der abgespaltene Amylalkohol in vielen Fällen die Aufarbeitung stören würde. Als die Vf. Benzoesäureamylolester im Überschuß und Na in berechneter Menge (1 Atom) auf Fluoren einwirken ließen, konnten sie die Ausbeute auf 21% der Theorie steigern. Ferner haben die Vf. den Einfluß des Kondensationsmittels auf die Kombination Benzoesäureäthylester u. Fluoren untersucht. Natriumamid bot keinen Vorteil. Dagegen erwies sich Kalium als sehr geeignet. Es gab in einer Menge von 1 Atom auf 1 Mol. Fluoren 25% Ausbeute, in Menge von 1½ Atomen 50%, u.

in Menge von 2 Atomen 80%. Letzteres ist das günstigste beobachtete Resultat. Der Grund dafür ist in der Bindung des bei der Synthese auftretenden A. als Kaliumäthylat zu suchen:



Zur Darst. des 9-Benzoylfluorens gibt man demnach zweckmäßig zu 14 g Benzoesäureäthylester 2,4 g Kalium und 5 g Fluoren, läßt das Ganze 1—2 Tage unter Ausschluß von Feuchtigkeit stehen und erwärmt dann noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Das Benzoylfluoren ist als Pulver und in Form der feinen Nadeln, wie sie beim raschen Krystallisieren der alkoh. Lsg. erscheinen, farblos. Derbere Krystalle erscheinen immer etwas gelblich, noch deutlicher, aber immer noch schwach gelb, ist die alkoh. Lsg., die sich auf Zusatz von NaOH tief dunkelgelb färbt. Konz. H_2SO_4 löst mit orangegelber Farbe, die bei Erwärmen in Hellgelb, Schmutzigrün, Rotviolett und schließlich in Violett-schwarz übergeht. Beim Kochen mit NaOH erfolgt Spaltung in Fluoren und benzoesaures Na. — Gibt man zu einer Lsg. von Benzoylfluoren in h. Eg. eine



solche von Phenylhydrazin in dem gleichen Lösungsmittel und kocht eine halbe Stunde, so erhält man eine Verb. $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}$. Dieser kann die Formel I. zugeschrieben werden, doch sind auch andere Möglichkeiten (z. B. II.) zurzeit nicht auszuschließen. Gelbliche, rechteckige

Platten aus Eg., F. 217—218°; Blättchen mit 1 Mol. Krystallbenzol aus Bzl., verwirrt außerhalb der Lsg. rasch; wl. in A., ll. in Bzl. und Eg.; löst sich in konz. H_2SO_4 ohne Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1320—23. 25/9. [22/7.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Scheermesser, *Über eine neue Herstellungsmethode zur Gewinnung reiner, hochmolekularer Eiweißbauprodukte*. Vf. weist zunächst darauf hin, daß der Abbau des Eiweißes von dem Verdauungsquotienten des Enzyms, der Temp., der Konzentration an H-, bezw. OH-Ionen und von der Dauer der Enzymeinw., also von zuviel Faktoren abhängig ist, als daß durch den Vorschlag von ABDERHALDEN, alle durch Ammoniumsulfat fällbaren Eiweißbauprodukte als Peptone zu bezeichnen, etwas erreicht werden könne. Abgesehen davon brauche die Bakteriologie möglichst hochmolekulare, durch Hitze nicht koagulierbare, vorsichtig hydrolysierte Eiweißverb., die frei von unerwünschten Beimengungen niedrigerer Molekularkomplexe sind. Derartige Prodd. werden aber nach dem Verf. von ABDERHALDEN nicht erzielt, weil zusammen mit den Kolloiden auch Krystalloide durch das Ammoniumsulfat abgeschieden werden. Der vom Vf. eingeschlagene Weg zur Herst. reiner, fast weißer, hochmolekularer, geschmackloser, alle Rkk. der KÜHNESchen Albumosen zeigender Proteosen besteht in der Osmose der vorsichtig hydrolysierten Eiweißstoffe bei 60—70°. — Eigene Verss. des Vfs. ergaben, daß *Leucin* in k. und h. W. ll., *Glutaminsäure* in W. von 16° zu 1°, in h. W. mindestens 1:9 l. ist. Beide Substanzen werden durch Ammoniumsulfat teilweise ausgesalzen, wenn die Temp. 20° beträgt, ganz gesättigte Ammoniumsulfatlsg. vorliegt, und gegenüber Kongorot neutrale Rk. vorhanden ist. Vom *Leucin* werden unter diesen Bedingungen ca. 25, von der *Glutaminsäure* ca. 40% ausgesalzen. Die Ggw. von H-Ionen steigert, diejenige von OH-Ionen erniedrigt die Aussalzbarekeit. — Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Pharmaz. Ztg. 60. 487—88. 28/7. 494 bis 496. 31/7.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

G. L. Kite, *Untersuchungen über die Permeabilität des internen Cytoplasmas von Tier- und Pflanzenzellen.* Bei den bisherigen Unterss. über Zellpermeabilität hatte man stillschweigend angenommen, daß die inneren Teile der Zelle frei durchgängig für Farbstoffe und Krystalloide wären, und hatte das Augenmerk nur auf die hypothetische Plasmamembran, deren Eigenschaften vom Zellinneren grundverschieden sein sollten, gerichtet. Vf. gibt neue Methoden an, um auch das Verhalten des Zellinneren den experimentellen Unterss. zugänglich zu machen. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. Die Beobachtungen an Seesterniern ergaben, daß das ganze Protoplasma dem Eindringen von Farbstoffen Widerstand leistet. Pflanzenzellen dagegen sind nach Entfernung der Cellulosemembran frei passierbar für viele Farbstoffe. Im einzelnen ergibt sich: Die einzelnen Bauteile des Plasmas haben verschiedene Permeabilität für W., Farbstoffe und Krystalloide. Impermeabilität oder teilweise Permeabilität ist eine Eigenschaft aller Protoplasmaeale. Das Eindringen der Substanzen in das Protoplasma ist umgekehrt proportional der Konzentration der lebenden Zelle. Die besten vitalen Farbstoffe dringen sehr langsam in so hochkonz. Protoplasma wie die Epithelial- und gestreiften Muskelzellen von *Necturus* ein. Die inneren Teile des Seesternieies und des gestreiften *Necturumuskels* üben den nämlichen osmotischen Druck aus. Die Zellwände und nicht das Protoplasma vieler Pflanzenzellen verhindern das Eintreten von Farbstoffen. (*Amer. Journ. Physiol.* 37. 282—99. 1/5. [13/3.] University of Chicago.) FRANCK.

W. B. Bottomley, *Eine bakterielle Probe für Pflanzennahrungsbeihilfen (Auximone).* Die in einer früheren Abhandlung (S. 903) erwähnten Substanzen aus durch Bakterien zersetztem Torf sind auf Grund der weiteren Forschung mehr den wachstumreizenden Substanzen von HOPKINS, als den Vitaminen FUNKS zu vergleichen und werden deshalb als „Auximone“ (*αὐξίμος* = Wachstum fördernd) bezeichnet. Um eine schnell verlaufende Prüfungsmethode für derartige Substanzen zu gewinnen, wurde auf die ursprüngliche Erfahrung, daß die Entw. u. die Funktion N-bindender Bakterien durch das Ausgangsmaterial gefördert werden, zurückgegriffen und geprüft, ob dies auch bei ausschließlicher Verwendung der Phosphorwolframsäure- und der Ag-Fraktion des wss. Auszuges der Fall ist. Der Erfolg war bei *Azotobacter* positiv, aber erst nach längerer Zeit und durch chemische Unters. feststellbar. Dagegen ergab sich, daß aus Boden durch WINOGRADSKYS Lsg. gezüchtete Nitratbildner schon nach 1—2-tägiger Bebrütung bei 26° in Ggw. von Auximonen charakteristischen Schaum bilden, der sonst nicht auftritt und in seiner Stärke und der Schnelligkeit der Entw. in einem gewissen Verhältnis zu der Menge jener steht.

Mit diesem Verf. wurden Auximone außer im bakterisierten Torf nachgewiesen in Hefe, gekeimten Samen von Weizen, Erbsen und Mais, in geringem Maße auch in trockenem Weizen, dessen Samen ein Pericarp besitzen, ferner in Stallmist, mit dessen Alter zunehmend, und in den Wurzelknöllchen von Leguminosen.

In dem Schaume fanden sich 2 Arten von Mikroorganismen, eine dünne perl-schnurartige u. eine spindelförmige. Die Natur des Schaumes ist durch ihr gegenseitiges Verhältnis bedingt, bei Vorwiegen der ersten Form runzelig u. schleimig, bei Vorwiegen der zweiten glatt u. vergänglich. Nach Reinzüchtung beider Arten gibt keine für sich in Nährlsg. mit Auximonen Schaum. Bei bisher mehr als 12 untersuchten Böden wurde die B. von Schaum durch die Nitratbildner unter geeigneten Umständen bei Ggw. von Auximonen nie vermißt, aber die Schnelligkeit

der B. wechselte sehr; am besten war frischer Lehm von einem unbebauten Feld, gut auch alte Töpfermischung, ungünstig Boden von einer Leguminosenpflanzung. Längere Weiterzüchtung der Mischkulturen verändert ihre Wirksamkeit. Die beteiligten Bakterien brauchen keinen organischen C, sondern assimilieren CO_2 aus der Atmosphäre, als N-Nahrung brauchen sie NH_4 -Salz. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 89. 102—8. 2/8. [1/6.] London. King's College der Univ.) SPIEGEL.

Alfred J. Ewart, *Über die Funktion des Chlorophylls*. Chlorophyll, Xanthophyll und Carotin wurden aus frischen Blättern nach WILLSTÄTTERS Verf. mit gewissen Modifikationen hergestellt u. für die Unters. in dünnen Schichten, erhalten durch Verdunstung von PÄe.-Lsgg., hergestellt. Aus den Ergebnissen der Verss. wird folgendes geschlossen: 1. Bei Oxydation der Farbstoffe am Licht werden keine Peroxyde organischer oder anorganischer Natur gebildet, vielmehr wirken sie selbst bei reichlicher O_2 -Zufuhr als Oxydasen sowohl für sich selbst als für andere Substanzen, wie HJ, Lackmus, Guajac, woraus die „Jodoxydase“-Rk. entsteht. — 2. Chlorophyll und Xanthophyll zerfallen während der Photooxydation in feste Stoffe und ein Gas. Das Gas ist CH_2O , die festen Stoffe bestehen aus wachstartigen, bei Xanthophyll in verhältnismäßig geringer Menge, und Hexosen. In trockener Luft, frei von CO_2 , wird verhältnismäßig mehr CH_2O u. weniger Zucker gebildet, in feuchter mehr von diesem, so daß der Rückstand fast so viel wie das Ausgangsmaterial wiegen kann. — 3. Carotin oxydiert sich schneller als Xanthophyll und Chlorophyll, gibt nur wenig CH_2O u. eine große Menge farblose Wachsmasse, die eine Form von Phytol oder von Phytosterin sein kann. — 4. CO_2 verbindet sich mit Chlorophyll unter B. von Xanthophyll u. farblosem Wachs. Diese Verb. erfolgt merklich nur in Ggw. von W. und wird durch Sonnenlicht beschleunigt. Ein Teil des bei dieser Rk. freiwerdenden O oxydiert vielleicht das Xanthophyll am Licht zu CH_2O , Zucker u. Phytol, wobei das letzte wieder seinen Platz in der 3 Carboxyle enthaltenden Chlorophyllgruppierung einnimmt. Bei Verwendung extrahierten Chlorophylls wird kein O_2 frei; vielleicht hilft hierbei das Carotin bei dem Schutze des Chlorophylls gegen Photooxydation, auch mag die Reduktasewrkg. des Mg von Bedeutung sein. — 5. Einige Ergebnisse deuten die Möglichkeit an, daß Chlorophyll nicht nur aus Äthylchlorophyllid und Phytolalkohol entstehen kann, sondern auch aus Xanthophyll u. den Prodd. seiner eigenen Photooxydation. — 6. Die Assimilation von CO_2 stellt eine komplexe Reihe von chemischen Umwandlungen dar, die wenigstens teilweise umkehrbar sind, in denen Chlorophyll u. Xanthophyll direkt chemisch mitwirken, und in denen das Licht beschleunigend, vielleicht auch bestimmend wirkt. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 89. 1—17. 1/7. [19/1.] Melbourne.) SPIEGEL.

Paul A. Lewis und Robert B. Krauss, *Weitere Beobachtungen über die Gegenwart von Jod in tuberkulösen Geweben und in der Schilddrüse*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 18. 313; C. 1914. II. 649.) Das neue Verf. zur Best. von Jod in Ggw. von organischer Substanz (KRAUSS, S. 979) wurde auf die Unters. von tuberkulöser Kaninchenhornhaut und von verkästen Lymphknoten von Meerschweinchen und Kaninchen angewandt. In tuberkulöser Hornhaut vom Kaninchen wurden, ebenso wie früher (l. c.), nicht unerhebliche Mengen Jod aufgefunden; ebenso enthielten die untersuchten tuberkulösen Lymphdrüsen nachweisbare Mengen Jod. — Schilddrüsen von Kaninchen erwiesen sich zuweilen als jodfrei. (Journ. of Biol. Chem. 22. 159—63. August. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

B. W. Keeton und F. C. Koch, *Die Verteilung von Gastrin im Körper*. Die Verdampfung eines sauren Extraktes verschiedener Gewebe hinterläßt einen Rück-

stand, der sll. in 95—98%ig. A. ist u. verschiedene Grade von wirksamem Gastrin zeigt. Gastrin ist gleichmäßig in der Magenschleimhaut verteilt, findet sich in geringerer Konzentration im Duodenum u. kann auch im Ösophagus nachgewiesen werden. Darstst. aus Pankreas, Glandula submaxill., glattem u. gestreiftem Muskel verliefen negativ. Das Gastrin des Gehirns stellt einen abnormen Sekretionstypus dar. PAWLOWSche Magen fisteln waren ergiebiger für die Darst., als gewöhnliche Fisteln. Intramuskuläre Injektionen von Gastrin in Dosen von 1 cem (= 4—5 g frischen Gewebes) setzten während 4—5' den Blutdruck herab und riefen eine 1—1½ Stdn. dauernde Sekretion hervor, die ihr Maximum zwischen 30 und 45' nach der Injektion erreicht. Nach Meinung der Vff. ruft das Gastrin eine wirkliche gastrische Sekretion hervor, ist vom pankreatischen Sekretin verschieden und eine spezifische Substanz. (Amer. Journ. Physiol. 37. 481—504. 1/6. [5/4.] Albany Medical College.)
FRANCK.

Walther Gerlach, *Über die „Photoaktivität“ des Blutes*. Nach Kontrollverss. des Vfs. handelt es sich bei den Beobachtungen von WERMEL (Ztschr. f. Elektrochem. 19. 811; C. 1913. II. 1995) nicht um eine Photoaktivität in dem von diesem angenommenen Sinne. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 425—26. 1/9. [16/1.] Tübingen. Physikal. Inst. d. Univ.)
BYK.

W. E. und E. L. Burge, *Das Oxydationsverhältnis von Enzymen und ihren entsprechenden Proenzymen*. Besteht ein Unterschied in der Oxydierbarkeit von Trypsin und Trypsinogen, bezw. Pepsin und Pepsinogen? Die Unters. des Vf. ergab, daß jeweils das Enzym leichter oxydierbar ist als seine Vorstufe. Es ist wahrscheinlich, daß sich Magen- u. Darmschleimhaut durch oxydative Prozesse vor der Selbstverdauung schützt. Dagegen werden die Vorstufen durch ihre schwere Oxydierbarkeit vor der Zerstörung während der Sekretion geschützt. (Amer. Journ. Physiol. 37. 462—70. 1/6. [1/4.] University of Illinois.)
FRANCK.

H. Onslow, *Ein Beitrag zu unserer Kenntnis der Chemie der Kleidfärbung bei Tieren und dominierender und rückgängiger Weiße*. Zwar hat schon Miss DURHAM (Proc. Royal Soc. London 74. 310; C. 1905. I. 391) die Ggw. einer Tyrosinase in den Fellen farbiger Vertebraten erweisen zu können geglaubt, doch erwecken einige ihrer Angaben Zweifel. Vf. selbst konnte aus den Fellen gewisser farbiger Kaninchen und Mäuse eine Peroxydase gewinnen, die sich gegen Tyrosin in Ggw. von H₂O₂ wie eine Tyrosinase verhält und aus ihrer Lsg. durch (NH₄)₂SO₄ oder überschüssigen A. gefällt werden kann. Diese Peroxydase findet sich mit gleichen Eigenschaften bei Agutis, schokoladebraunen, blauen und schwarzen Kaninchen, nicht aber bei gelben und orangefarbenen. SPIEGLERS „weißes Melanin“ (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 4. 40; C. 1903. II. 128) ist kein Pigment, auch nicht die Ursache der „dominierenden“ (bei Kreuzung mit bunten Tieren auf die Nachkommen übergehenden) Weiße. Diese ist vielmehr, entsprechend der Annahme von GORTNER (Americ. Nat. 44. 497) der Ggw. einer Antityrosinase oder eines hindernden Stoffes in der Haut zuzuschreiben. Eine solche, aus der Lsg. durch (NH₄)₂SO₄ fällbare, durch Kochen oder 48 Stdn. langes Stehen zerstörbare Substanz, die die Aktivität der Tyrosinase aufhebt, ließ sich bei den weißen („englischen“) Kaninchen, wie auch bei dem dominierend weißen Bauchfell von gelben Kaninchen und Agutis nachweisen. „Rückgängige“ (bei Kreuzung mit bunten Tieren auf die Nachkommen nicht übergehende) Weiße bei Mäusen und Kaninchen ist dagegen lediglich dem Fehlen von Enzym zuzuschreiben, da aus den betreffenden Fellen weder Tyrosinase noch Antityrosinase ausgezogen werden konnte. Ob Chromogen vorhanden ist, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden, wenn auch gewisse

farblose Körnchenteile in den Markzellen der Haare bei einigen weißen Tieren durch ihre, nach künstlicher Färbung hervortretende, Ähnlichkeit mit Pigmentkörnchen darauf hindeuten. — Die Variationen in der Farbe des Haarkleides sind wahrscheinlich eher quantitativen als qualitativen Verschiedenheiten des vorhandenen Pigments zuzuschreiben, denn die von schwarzen, schokoladebraunen und gelben Kaninchen isolierten Pigmente zeigten nur sehr geringe Unterschiede in Farbtiefe und chemischem Verhalten. Blau und andere „verdünnte“ Färbungen werden nicht durch Mangel an Pigment im Haarmark verursacht, sondern durch das Fehlen von Körnchen in der Rinde, die sonst das Licht absorbieren, während es nun von den Vakuolen reflektiert wird.

Die Extrakte sowohl weißer als farbiger Felle vermögen Dihydroxyphenole, nicht Monophenole, zu oxydieren. Diese Fähigkeit ist, da sie gegen hohe Temp. außerordentlich beständig ist, wahrscheinlich nicht einem wahren Enzym (GORTNER), sondern der katalysierenden Wrkg. organischen kolloidalen Materials zuzuschreiben. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 89. 36—58. 1/7. [30/1.]) SPIEGEL.

L. Baumann und E. Oviatt, *Die anorganischen Ausscheidungen des Affen.* Harn u. Faeces eines Affen (*Macacus*) wurden auf den Gehalt an Gesamt-N, NH_3 , anorganischem S, Äthersulfat-S, Neutral-S, Cl, P, Na, K, Ca und Mg untersucht. Im Durchschnitt wurden täglich im Harn ausgeschieden: 1,08 g Gesamt-N, 0,015 g NH_3 , 0,06 g S, 0,28 g Cl, 0,004 g P, 0,115 g Na, 0,52 g K, 0,04 g Ca, 0,014 g Mg. (Journ. of Biol. Chem. 22. 43—47. August. Iowa City. Univ.) HENLE.

George G. Fawcett, John Rogers, Jessie M. Rahe und S. P. Beebe, *Die wirksamen Anteile verschiedener Organe, beobachtet mit dem Kymographion* (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 36. 113; C. 1915. II. 35.) Der Vf. versteht unter „Rückstand“ den Teil eines wss. Organextraktes, der nach Entfernung der Nucleoproteine, Globulin und koagulierbaren Proteine übrig bleibt. Der „Rückstand“ enthält bei Extrakten aus Thyroidea, Thymus, Pankreas u. Leber depressive Substanzen, deren Wirksamkeit dem N-Gehalt entspricht. Der „Rückstand“ der Thyroidea enthält Jod. Wenn die „Rückstände“ nach ihrem N-Gehalt als Standard eingestellt werden, so hat jeder „Organrückstand“ eine spezifisch-charakteristische kymographische Wrkg. Cholin ist die depressive Substanz nicht, ebenso ist sie nicht mit POPIELSKIS Vasodilatin identisch. (Amer. Journ. Physiol. 37. 453—61. 1/6. [1/4.] CORNELL University College.) FRANCK.

Walter M. Boothby und Frank B. Berry, *Der Einfluß von Arbeit auf den Hämoglobingehalt und die Zahl der roten Blutkörperchen im Blute.* Die Konzentration des Hämoglobins und die Zahl der roten Bluterkörperchen und damit die Sauerstoffkapazität pro Einheitsvolumen Blut nimmt bei körperlicher Anstrengung zu, wenn gleichzeitig eine verstärkte Atmung eintritt. Fehlt diese, so tritt keine Änderung des Blutbildes ein. (Amer. Journ. Physiol. 37. 378—82. 1/5. [18/3.] Boston, Mass.) FRANCK.

Walter M. Boothby, *Eine Bestimmung des Zirkulationsverhältnisses beim Menschen bei Ruhe und Arbeit.* Mit Hilfe der KROGH-LINDHARDSchen Methode der Blutumlauflaufbest. wird festgestellt, daß das Zirkulationsverhältnis proportional dem Sauerstoffverbrauch wächst, wobei dieses Anwachsen der Gesamtventilation parallel geht. Die [H]-Konzentration des arteriellen Blutes scheint der hauptsächlich regulierende Faktor der Zirkulation zu sein. (Amer. Journ. Physiol. 37. 383 bis 417. 1/5. [18/3.] Boston, Mass.) FRANCK.

A. Donati, *Untersuchungen über die Zuckerdurchlässigkeit der roten Blutkörperchen entmilzter Hunde*. Nach Splenektomie besitzen die roten Blutkörperchen eine deutlich vermehrte Durchlässigkeit für Glucose, welche sich noch 1 Monat nach der Operation deutlich nachweisen läßt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 565—71. 15/6. Turin. Inst. f. allg. Pathol. d. Univ.) GUGGENHEIM.

O. H. Perry Pepper und J. Harold Austin, *Experimentelle Untersuchungen über den Stickstoff des Harns und des Blutes nach der Fütterung*. Hunden, welche in verschiedenartiger Weise gefüttert, u. denen wechselnde Mengen W. verabreicht waren, wurde 2, 4, 6, 8, 10, 14 u. 24 Stdn. nach der letzten Fütterung Harn und Blut entnommen, und es wurde der N-Gehalt des Harns und der Nichtprotein-N-Gehalt des Blutes bestimmt. Die Ergebnisse der Bestst. sind in Kurven wiedergegeben und müssen im Original eingesehen werden. (Journ. of Biol. Chem. 22. 81—86. August. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

A. J. Carlson, *Beiträge zur Physiologie des Magens. XXI. Die Sekretion des Magensaftes beim Manne*. Verss. an einem Manne mit vollständiger narbiger Ösophagusstenose u. Gastrostomie. Der Flüssigkeitsgehalt des leeren Magens schwankt zwischen 8 und 50 ccm, er ist morgens und im Sommer größer als am Tage oder im Winter. Die Magendrüsen sekretieren fortdauernd in einer Menge von 2 bis 50 ccm pro Stunde. Das Sekret ist reich an Pepsin, doch bei geringer Sekretion arm an HCl. Kauen von indifferenten Körpern und Reizung der Nervenendigungen im Munde mit zum Essen ungeeigneten Substanzen sind ohne Einfluß auf die Sekretion. Das Sehen, Schmecken und Denken an schmackhafte Sachen führt zu einer leichten Sekretion von Magensaft. Das Kauen von schmackhaften Nahrungsmitteln führt zu einer Sekretion von durchschnittlich 3,5 ccm pro Minute. Nach Aufhören des Kauens sinkt die Sekretion innerhalb 15—20 Minuten auf die Norm. Aus den Verss. des Vfs. und denen von PAWLOW an Hunden ergibt sich als Durchschnittsmenge an sekretiertem Magensaft bei einer erwachsenen normalen Person 700 ccm zum Mittagessen und 1500 ccm pro die. (Amer. Journ. Physiol. 37. 50—73. 1/4. [18/2.] Univ. of Chicago.) FRANCK.

L. Baumann und J. Marker, *Über den Ursprung des Kreatins*. Der Kreatin-gehalt vom quergestreiften Muskel änderte sich nicht, wenn man auf die zerkleinerte Muskelmasse bei 37° Arginin oder Methylureidoessigsäure einwirken ließ. Wurde Hundemuskel mit einer Fl. durchströmt, welche Arginin oder Methylureidoessigsäure enthielt, so änderte sich weder der Kreatin-gehalt des Muskels, noch der der Durchströmungsf. (Journ. of Biol. Chem. 22. 49—53. August. Iowa City. Univ.) HENLE.

Alonzo Englebert Taylor und Howard B. Lewis, *Der Proteinstoffwechsel bei wiederholten Blutungen*. Hunden, welche längere Zeit gefastet hatten, wurde eine größere Menge Blut entnommen und durch RINGERSche Lsg. ersetzt; die Blutentnahme mit nachfolgender Injektion von RINGERScher Lsg. wurde noch 3—4mal wiederholt, und das entnommene Blut wurde jedesmal auf seinen Gehalt an Gesamt-N, Protein, Serumglobulin, Serumalbumin, Nichtprotein-N, Amino-N, Harnstoff u. Zucker untersucht. Nach den Unterss. hat es den Anschein, als wenn der Ersatz der bei den Blutungen entfernten Stoffe nicht ausschließlich durch Auswaschen der Gewebe, sondern auch durch aktive chemische Vorgänge in den Geweben zustande komme. (Journ. of Biol. Chem. 22. 71—75. August. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

N. W. Janney, *Die Geschwindigkeit des Stoffwechsels von Proteinen und Aminosäuren*. (Vgl. S. 479.) Die Geschwindigkeit, mit welcher bei phlorrhizinisierten

Hunden Proteine und Aminosäuren umgesetzt werden, ist annähernd die gleiche wie die, mit welcher Glucose resorbiert u. ausgeschieden wird (vgl. auch CSONKA, S. 668). (Journ. of Biol. Chem. 22. 191—93. August. New York. Montefiore Home.)

HENLE.

N. W. Janney und F. A. Csonka, *Die Stoffwechselbeziehungen der Proteine zu Glucose. II. Bildung von Glucose aus Körperproteinen.* (Forts. von S. 479). Phlorrhizinisierte Hunde wurden mit Hunde- u. Kaninchenmuskel gefüttert; der Harn wurde auf seinen Gehalt an Glucose u. an N untersucht. Die Verss. lehren, daß 100 g verfütterter Muskelproteine vom Hund 56,3 g Glucose, 100 g verfütterter Muskelproteine vom Kaninchen ca. 60 g Glucose liefern. Das Verhältnis Protein-glucose : N beträgt für die Körperproteine vom Hunde 3,6 : 1, für die vom Kaninchen 3,8 : 1. Das Verhältnis Uringlucose : N beträgt für den fastenden phlorrhizinisierten Hund 3,4 : 1. (Journ. of Biol. Chem. 22. 203—13. August. New York. Montefiore Home.)

HENLE.

Alonzo Englebert Taylor und Florence Hulton, *Die Bildung spezifischer proteolytischer Enzyme nach parenteraler Zufuhr fremder Proteine.* 2 Kaninchen erhielten in Abständen von 10 Tagen je 3 Injektionen von Salminsulfat; 1 Woche nach der letzten Injektion wurden die Tiere getötet u. das proteolytische Vermögen ihres Blutes gegenüber Salmin untersucht. Dasselbe erwies sich als nicht merklich verschieden von dem des Blutes eines normalen (nicht mit Salmin vorbehandelten) Kaninchens. (Journ. of Biol. Chem. 22. 59—61. August. Philadelphia. University of Pennsylvania.)

HENLE.

Alonzo Englebert Taylor und Howard B. Lewis, *Das Vorherrschen der Leber bei der Harnstoffbildung.* 2 Hunden wurde der Magen-Darmtractus, 2 weiteren Hunden außerdem auch noch Pankreas und Milz extirpiert; alsdann wurde das von der Leber kommende Blut dieser Hunde auf seinen Gehalt an Harnstoff u. an Gesamt-Nichtprotein-N untersucht. Die Zahlen waren nicht wesentlich höher als die Zahlen, welche bei der Analyse des peripheren, von den Hinterbeinen derselben Hunde kommenden Blutes erhalten wurden. Die Verss. sprechen demnach für die Annahme, daß die Harnstoffbildung nicht eine besondere Funktion der Leber, sondern eine Funktion aller Gewebe ist. (Journ. of Biol. Chem. 22. 77—80. August. Philadelphia. University of Pennsylvania.)

HENLE.

R. G. Hoskins und Walter N. Rowley, *Der Einfluß von Epinephrininfusionen auf die vasomotorische Erregbarkeit.* Eine verstärkte vasomotorische Erregbarkeit war nach Infusion von Adrenalin in verschiedenen Konzentrationen nicht festzustellen, vielmehr trat häufig eine merkbare Schwächung ein. (Amer. Journ. Physiol. 37. 471—80. 1/6. [1/4.] Northwestern University Medical School.)

FRANCK.

Giovanni Piccoli, *Ursachen der durch Bierhefe bewirkten Aktivierung des Magensaftes.* 2. Mitteilung. (1. Mitteilung: Arch. d. Farmacol. sperim. 12. 505; C. 1912. I. 1040.) Die Verss. zeigen, daß die günstigen Wrkgg. der Bierhefe auf die peptische Verdauung an das Leben der Hefe gebunden sind. Durch Hitze abgetötete Hefe hat keine die Proteolyse fördernde Eigenschaften mehr. Die Wrkgg. der Hefe beruht auf der Anwesenheit eines erepsinartigen Fermentes, dessen V. mit den vitalen Funktionen der Hefe im Zusammenhang steht. Zusatz von Zucker vermehrt die verdauungsfördernde Wrkgg. der Hefe nicht. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 488—504. 1/6. Bologna. Istit. di materia medica. Univ.)

GUGGENHEIM.

Giovanni Battista Zanda, *Verhalten des isolierten Froschherzens unter der Wirkung des Nicotins und der Wärme.* Vf. studiert das Verhalten des isolierten

Froschherzens unter gleichzeitiger Einw. von Wärme u. Nicotin, zweier Eingriffe, die für sich die Tätigkeit des Herzens in entgegengesetztem Sinne verändern: die Wärme beschleunigt die Herztätigkeit u. ruft systolischen Stillstand hervor, Nicotin verlangsamt sie u. bewirkt diastolischen Stillstand. Trotz dieses entgegengesetzten Verhaltens zeigt sich der Einfluß erhöhter Temp. auf ein nicotinisirtes Froschherz — sei es, daß das Nicotin auf ein erwärmtes Herz einwirkt, sei es, daß ein nicotinisirtes Herz erwärmt wird — in einer Steigerung der Vergiftungserscheinungen, offenbar bedingt durch die doppelte Schädigung des Organs. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 505—10. 1/6. Genua. Istit. di materia medica e farmacol. sperim. Univ.) GUGGENHEIM.

Antonio Jappelli, *Einfluß des Bromions auf die Uricolyse*. Die Ggw. von NaBr in isotonischer Lsg. hemmt die durch Leberpreßsft hervorgerufene Oxydation der Harnsäure. Diese hemmende Wrkg. auf die Uricase der Leber ist ein spezieller Fall der antifermentativen Eigenschaften des Bromions. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 529—34. 15/6. Neapel. Inst. f. Pharmakol. u. Theraphie d. Univ.) GUGGENHEIM.

Arthur D. Hirschfelder, *Gehirnlipoid als Hämostaticum*. Von W. H. HOWELL ist festgestellt worden, daß das sogen. Fibrinferment kein wirkliches Enzym ist, sondern eine lipide Substanz, welche mit der von THUDICHUM dargestellten und als Kephaline beschriebenen Gruppe der Diphosphatide ähnliche bezw. identische physikalische und chemische Eigenschaften besitzt. Da das Fibrinferment mit ausgezeichnetem Erfolg als lokal appliziertes Hämostaticum angewendet worden ist, sollte der therapeutische Wert der viel leichter zu gewinnenden gehirnnähnlichen Substanzen geprüft werden. — Zur Herstellung der Kephaline wurden 1—2 Ochsenhirne mit der dreifachen Menge A. übergossen und 2—3mal heftig geschüttelt. Der A. wurde abgossen und der Rückstand durch Leinwand vorsichtig abgepreßt. Der Rückstand wurde darauf mit der dreifachen Menge Ä. übergossen, stark geschüttelt und zuerst durch Baumwolle, dann durch Filtrierpapier filtriert. Das klare Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der so erhaltene gelbe Rückstand, welcher zum größten Teil aus Kephalin bestand, besaß große hämostatische Wrkg. (Berl. klin. Wehschr. 52. 976—77. 13/9. Minneapolis U.S.A. University of Minnesota.) BORINSKI.

H. Thierfelder und C. P. Sherwin, *Phenylacetylglutamin und seine Bildung im menschlichen Körper nach Eingabe von Phenyllessigsäure*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2630; C. 1914. II. 1245) wurden Phenylacetylglutamin, Phenylacetylglutaminsäure etc. näher untersucht. Für Phenylacetylglutamin wurde $[\alpha]_D = -18^\circ$ in 2—4%ig. wss. Lsg. gefunden. Die Drehung nimmt in salzsaurer Lösung etwas zu. Beim Phenylacetylglutaminharnstoff ist $[\alpha]_D = -14^\circ$ in 3—4%ig. wss. Lsg.; die Bariumverb. des Phenylacetylglutamins, $(C_{13}H_{15}O_4N_2)_2Ba$, dreht rechts (die 15%ig. wss. Lsg. 0,25°); Nadeln. — Die Phenylacetylglutaminsäure, $C_{13}H_{15}O_5N$, wurde krystallisiert erhalten; mikroskopische Nadeln vom F. 123°; $[\alpha]_D = -19^\circ$ in 3—10%ig. wss. Lsg.; das Ba-Salz, $(C_{13}H_{14}O_5N)_2Ba$, zeigt $[\alpha]_D = 0,4^\circ$ in 15%ig. wss. Lsg.; das K-Salz $[\alpha]_D = 0,8^\circ$ in 15%ig. wss. Lsg.; das Brucinsalz, $C_{13}H_{15}O_5N \cdot 2C_{23}H_{38}N_2O_4$, Krystalle, $[\alpha]_D = -1,37^\circ$ in 2,7%ig. Lsg. von 30%ig. A. Ebenso wurde die synthetische Phenylacetylglutaminsäure krystallinisch erhalten, F. 122—123°; sie stimmt mit der natürlichen auch in der spezifischen Drehung überein. Für das synthetische Phenylacetylglutamin (aus d-Glutamin u. Phenylacetylchlorid in sodaalkal. Lsg. gewonnen) wurde desgleichen völlige Übereinstimmung mit dem natürlichen gefunden. — Nach dem Einnehmen von phenylacetylglutaminsaurem Na per os läßt sich in dem darauf gelassenen Harne die

freie S. unverändert wiedergewinnen. *Phenylacetylglutamin* entsteht demnach im Organismus nicht sekundär aus Phenylacetylglutaminsäure. Damit wäre bewiesen, daß *Glutamin* im Stoffwechsel auftritt. Neben der Annahme der Anwesenheit von *Glutamin* im Proteinmolekül besteht noch die Möglichkeit, daß das *Glutamin* im tierischen Körper erst sekundär entsteht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 1—9. 15/5. [2/7.] Physiolog.-chem. Inst. d. Univ. Tübingen.) PFLÜCKE.

O. C. Bowes, *Die Geschwindigkeit des Überganges der Fettsäuren der Nahrung in die Brustdrüsen der Ziege*. Wurde einer Ziege Erdnußöl verabreicht, so erschien nach 12 Stdn. Arachinsäure in reichlichen Mengen in der Milch. (Journ. of Biol. Chem. 22. 11—13. August. New York. Columbia University.) HENLE.

E. Boecker, *Quantitative Versuche über das Verbleiben von chemotherapeutischen Mitteln in der Blutflüssigkeit behandelter Menschen und Tiere*. Bestimmte Zeit nach intravenöser Einführung der Mittel wurde Blut entnommen, das daraus gewonnene Serum meist am nächsten Tage mit n. Serum, das gleichen Zusatz erhalten hatte, mittels chemischer Rkk. oder biologisch verglichen. Bei mit *Salvarsan* behandelten Menschen, Kaninchen, Meerschweinchen und Pferden konnte stets nach 1—2 Stdn., bei Kaninchen fast stets auch nach 24 Stdn., ein erheblicher Teil des verwendeten *Salvarsans* noch nachgewiesen werden. *Optochin* (Äthylhydrocuprein) verschwindet schneller, konnte aber bei Meerschweinchen, nicht bei Kaninchen, bis zu 2 Stdn. nach der Einspritzung nachgewiesen werden; mangelhafte Wrkg. des Präparats an lebenden infizierten Kaninchen dürfte damit in Verbindung stehen. *Formaldehyd* und *Rhodaform* (Hexamethylentetraminrhodanat) waren schon kurz nach der Injektion im Blute nicht mehr nachweisbar, letzteres trat bei Kaninchen und einem Hunde auch nicht in der Galle in wirksamer Menge auf; dagegen wirkte der Urin stark baktericid. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 24. 148—66. 14/9. 1915. [1/10. 1914.] Berlin. Kgl. Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH“.)

SPIEGEL.

Oscar Schiemann, *Weitere Untersuchungen über die Wirkung chemotherapeutischer Mittel in vitro*. Im Anschlusse an die von Vf. mit ISHIWARA veröffentlichten Unterss. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 77. 49; C. 1914. I. 1449) wurden neue angestellt, um die abtötende und entwicklungshemmende Wrkg. von *Salvarsan* und *Optochin* (Äthylhydrocuprein) in Blut und Serum verschiedener Tierarten zu vergleichen und weiter zu klären. Beide Mittel wirken in Bouillon, wie auch im Serum und Blut verschiedener Tierarten nicht nur stark entwicklungshemmend, sondern auch abtötend auf die von ihnen besonders beeinflussten Bakterienarten. Zu praktischen Zwecken sind Verss. über Hemmung der Entw. vorzuziehen, weil sie schneller und regelmäßiger verläuft. Die Abtötung ist bei *Salvarsan* gegen Milzbrand viel stärker als gegen Rotlauf, die Entwicklungshemmung zeigt solche Unterschiede nicht. — Die beträchtlichen Verschiedenheiten bei Benutzung von Seren verschiedener Tierarten wurden neuerdings bestätigt. — Rotzbacillen werden in vitro von *Salvarsan* stark beeinflusst, Pestbacillen erheblich schwächer. — Die in Tierverss. als heilend erkannten Mengen der genannten Mittel scheinen einer Konzentration im Blute zu entsprechen, die sogar zur Abtötung genügen würde. Genauer Vergleich wird aber durch die langsame Wrkg. und durch das baldige Absinken der Konzentration im strömenden Blute (vgl. vorst. Ref.) erschwert.

Anhang. Von HALLENBERGER ist Heilung von Hühnercholera durch Chinin beschrieben. Verss. in vitro ließen eine solche nicht annehmen; dementsprechend fielen auch Verss. an Hühnern und Kaninchen negativ aus. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 24. 167—87. 14/9. 1915. [1/10. 1914.] Berlin. Kgl. Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH“.)

SPIEGEL.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hans Aronson, *Eine neue Methode der bakteriologischen Cholera-diagnose.* (Vgl. S. 848.) Die zu den neuen Choleranährböden nötigen Reagenzien werden in Tablettenform von E. MERCK in Darmstadt in den Handel gebracht. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1088. 9/9.) BORINSKI.

Carl Lange, *Ein neuer Nährboden für die Cholera-diagnose.* Vorschrift zur Herstellung eines neuen Nährbodens für Cholera-vibrionen, dessen Prinzip darauf beruht, daß es nur vereinzelt Stuhl-bakterien gibt, die Stärke bei höherer Alkaleszenz anzugreifen vermögen, während Cholera-erreger üppig und charakteristisch auf Stärkeagar wachsen. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1119—20. 16/9. Berlin. Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therapie.) BORINSKI.

E. Newton Harvey, *Untersuchungen über die Lichtproduktion von Leucht-bakterien.* Rasch im Vakuum über CaCl_2 getrocknete Leucht-bakterien leuchten auf, wenn man sie mit O_2 -haltigem W. befeuchtet, dagegen nicht bei O_2 -freiem W. Das Trocknen tötet die meisten Bakterien, daher hängt das Leuchten nicht von der lebenden Zelle ab. Werden getrocknete Bakterien mit Sand fein zerrieben, so leuchten sie beim Befeuchten nicht mehr auf. Das Leuchten scheint an die Integrität gewisser Zellstrukturen gebunden zu sein. Mit Ä. oder Toluol extrahierte getrocknete Bakterien leuchten beim Befeuchten wieder und wachsen auf geeignetem Nährboden. Das Photogen wird also durch Ä. oder Toluol nicht angegriffen. Bakterien in O_2 -haltigem See- oder destilliertem W. hören zu leuchten auf wegen offenbar Oxydation des Photogens und Cytolyse der Bakterienzelle. Die Leuchtsubstanz kann durch O_2 -freie, wasserhaltige Lösungsmittel nicht extrahiert werden. Ebensowenig gelingt eine Extraktion mit Fettlösungsmitteln. Kochender A., k. Aceton und Äthylbutyrat zerstören die Leuchtfähigkeit. Die Enzyme der Lichtproduktion sind keine gewöhnlichen Oxydasen. (Amer. Journ. Physiol. 37. 230—39. 1/5. [9/3.] Princeton University.) FRANCK.

M. W. Beijerinck, *Die Leucht-bakterien der Nordsee im August und September.* Neben einigen im Nordseewasser stets vorhandenen, aber erst im Nachsommer häufigeren Arten von Leucht-bakterien wurde eine im Frühsommer nicht vorhandene und im Oktober wieder verschwindende vorgefunden, die als *Photobacter splendidum* bezeichnet wird. Nach Art ihrer Ernährung ist sie, gleich den anderen, als Pepton-bakterie zu bezeichnen. Parallellform von *Bac. phosphorescens* FISCHER (*Photobacter indicum*), ist sie ein dem Cholera-vibrio nahe verwandtes, Gelatine stark verflüssigendes, bewegliches Stäbchen. Das Optimum für die Leuchtfunktion dieser Art liegt in Fischbouillon mit 3% NaCl bei 23—25°, für das Wachstum bei 29 bis 30°. Die beweglichen Keime treten zu kleinen Gruppen zusammen, offenbar als Schutz gegen die hohe O_2 -Konzentration des vollen Luftdruckes, der sie unbeweglich macht. Die volle Leuchtfunktion und die Trypsinfunktion sind erst bei höherem O_2 -Druck bemerkbar als das Wachstum. Jene wird durch ultraviolettes Licht, direktes Sonnenlicht und Ra- und Mesothoriumstrahlen schwieriger vernichtet als die Vermehrungsfähigkeit, wodurch die Bakterien in nekrobiotischem Zustande erhalten werden können.

Die Leuchtfunktion, mit der Virulenz pathogener Mikroben zu vergleichen, wird durch Wachstum oberhalb der optimalen Leuchttemp., etwa bei 30°, eingeübt, und zwar stufenweise, so daß als Zwischenstufen Submutanten von geringerer Leuchtkraft mit großer erblicher Stabilität entstehen. Der junge Dunkel-

mutant zeigt auch noch eine sehr schwache Leuchtkraft, die bei Aufbewahrung unter guter Ernährung durch langsame Modifikation aller Individuen noch zunimmt, außerdem an vereinzelt Keimen Atavismus, wodurch sich stark leuchtende Sekundärkolonien bilden. Ältere Dunkelmutanten sind dagegen völlig dunkel und so jahrelang beständig, dann von einem der allgemeinsten nicht leuchtenden Meeresvibrionen nicht zu unterscheiden.

Die Leuchtsubstanz („Photoplasma“) ist ein Teil des Protoplasmas mit den Eigenschaften eines mit O_2 reagierenden Endoenzyms. Bei seiner Regeneration durch Pepton wird $(NH_4)_2CO_3$ abgespalten wie beim Atmungsprozeß anderer Mikroben, so daß man es auch als ein Atmungsenzym bezeichnen kann. In den Submutanten scheinen Stücke dieses Photoplasmas erblich übertragen zu werden. (*Folia microbiologica*. Holländ. Beiträge zur gesamten Mikrobiologie 4. Heft 1. 26 Seiten. Sep. v. Vf. August. [16/1.] SPIEGEL.

Medizinische Chemie.

Ed. Crouzel, *Über die Behandlung frischer Wunden durch eine ausdehnbare, jodhaltige Flüssigkeit*. Es wird die Anwendung einer gesättigten äther. Jodlsg. empfohlen. (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 161. 11—13. [15/7*.] DÜSTERBEHN.

Salomon, *Die neue Wundbehandlung mit Benegran*. Benegran besteht aus KW-stoffen von niedrigem E. (Paraffin, Ceraten, Vaseline) und einem Zusatz von Kautschukharz, das vorher in Ä. oder Toluol gelöst wird. Es dient als Träger für Resorcin, Dermatol, Chrysarobin usw. für Wundverbände, bei Hautaffektionen usw. Seine Anwendung erfolgt nach Erwärmung auf 90° . (*Berl. klin. Wchschr.* 52. 941—46. 6/9. Berlin. Lazarett Mariannenufer 2.) BORINSKI.

Schattauer, *Die Behandlung von chronisch rheumatischen Affektionen mit Perrheumal*. Perrheumal enthält neben Salicylsäure tertiären Trichlorbutylalkohol. (Vgl. ZAWACKI, *Medizinische Klinik* 1913. Nr. 28.) Die Anwendung des Präparats bei chronischem Rheumatismus hat sich bewährt. (*Dtsch. med. Wochenschr.* 41. 1066—67. 2/9.) BORINSKI.

R. Kobert, *Über die subcutane Methode der Narkose durch Magnesiumsalze (Sulfat und Glycerophosphat)*. Vor kurzem (S. 238) ist von G. ZUELZER über günstige Erfahrungen mit dem Glycerophosphat des Mg bei Tetanus berichtet worden. Bei Tierversuchen, die BRUNO KRAUSE auf Veranlassung des Vfs. mit diesem Magnesiumsalz angestellt hat, wurde beobachtet, daß nach subcutaner Einführung narkotischer Dosen fast immer Glucosurie eintritt. Da das Glycerophosphat den Blutdruck weniger erniedrigt als das keine Glucosurie verursachende Sulfat, so läßt sich die Zuckerausscheidung nicht durch Zirkulationsstörungen erklären. Bei vergleichenden Verss. über die Stärke der narkotischen Wrkg. (bezogen auf Mg) ergab sich bei der Benutzung des Glycerophosphats kein Vorteil. Bezüglich der toxischen Wrkg. ergab sich unzweifelhaft, daß das Glycerophosphat viel gefährlicher ist, als das Sulfat. Auf Grund der schlechten Erfahrungen im Tierversuch wird vor einer bedenkenlosen Verwendung des glycerinphosphorsäuren Magnesiums beim Menschen gewarnt. (*Dtsch. med. Wochenschr.* 41. 1090—91, 9/9. Rostock.) BORINSKI.

Arthur v. Korschegg und Ernest Schuster, *Über die Beeinflussung der Diurese durch Hypophysenextrakte*. (Vgl. nachsteh. Ref.) Aus Tierversuchen und Verss. am Menschen ging hervor, daß durch Injektionen von Extrakten aus Hypo-

physe sich eine starke Verminderung der Diurese erreichen läßt. Die Sekretions-einschränkung bezieht sich nicht nur auf das W., sondern es ist auch ein deutliches Absinken der festen Harnbestandteile (Chloride, Gesamtstickstoff, Phosphate) zu beobachten. Schädigungen irgendwelcher Art konnten auch bei fortgesetzten Injektionen nicht beobachtet werden. Die Anwendung von Hypophysenpräparaten bei Diabetes insipidus wird empfohlen. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1091—95. 9/9. Wien. K. K. Kaiser FRANZ JOSEPH-Spital.) BORINSKI.

G. Graul, *Über einen mit Hypophysin-Höchst erfolgreich behandelten Fall von Diabetes insipidus*. Auf Grund der bisher gemachten Erfahrungen wird die durchaus unschädliche Behandlung des rein nervösen Diabetes insipidus mit wirksamen Hypophysenpräparaten empfohlen. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1095—96. 9/9. Neuenahr.) BORINSKI.

M. van Riemsdijk, *Die bakteriologische Diphtheriediagnose*. (Folia microbiologica. Holländ. Beiträge zur gesamten Mikrobiologie 4. Heft 1. 58 Seiten u. 1 Tafel. Sep. v. Vf. August. [16/1.] — C. 1915. I. 495.) SPIEGEL.

Claudio Fermi, *Kann das Antiwutgiftserum das Tier noch retten, wenn das Wutgift die nervösen Zentren bereits erreicht hat? Beitrag zum Studium des Mechanismus der Antiwutgiftimmunisierung*. 5. Mitteilung. (4. Mitteilung vgl. Arch. d. Farmacol. sperim. 18. 299; C. 1915. I. 698.) Bei subcutaner Einverleibung des Wutgiftes dauert es 11 Tage, bis dasselbe ins Gehirn eindringt. Bis zu diesem Zeitpunkt erweist sich die Injektion von Antiwutgift als wirksam, nachher jedoch nicht mehr. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 467—72. 15/5. Sassari. Hygien. Inst. d. Univ. Antiwutgiftabteil.) GUGGENHEIM.

Claudio Fermi, *Immunisierungsvermögen der normalen und wutgiftinfizierten nervösen Substanz und des Antiwutgiftserums bei oraler und rectaler Zufuhr*. Beitrag zum Studium des Mechanismus der Antiwutgiftimmunisierung. 6. Mitteilung. Das Serum eines mit fixem Virus (Gehirn eines wutkranken Kaninchens) vorbehandelten Hundes besitzt an Mäusen bei oraler und rectaler Verabreichung deutliche immunisierende u. lyssicide Eigenschaften. Das Serum war unwirksam, wenn es per os oder rectal an Mäuse und Ratten verabreicht wurde, welche subcutan oder oral mit fixem Virus vergiftet waren. Erfolgte die Zufuhr des fixen Virus per rectum, so war bei rectaler Zufuhr des Immunserums eine gewisse Entgiftung zu konstatieren. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 473—80. 15/5. 481—87. 1/7. Sassari. Antiwutgiftabteil. d. hygien. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Lippmann, *Studien an aleukocytären Tieren: I. Zur Analyse der Wirkungsweise antibakterieller Sera und chemotherapeutischer Mittel*. — II. Beitrag zur Kenntnis der natürlichen Immunität (Resistenz) gegen Rotlauf. Die Zerstörung der Leukocyten im Tierkörper erfolgte durch Bestrahlung mit Th X. I. Die Wrkg. eines bakteriotropen Immunserums (NEUFELDS Pneumokokkenserum) zeigte sich an die Ggw. von Leukocyten gebunden, die eines bakteriolytischen (Choleraserum im PFEIFFERSchen Vers.) nicht. Von chemischen Mitteln war *Salvarsan* gegen Naganatrypanosomen bei leukocytenfreien Tieren ebenso wirksam wie bei n., während *Äthylhydrocuprein* bei jenen die Bakteriämie nicht verhütete.

II. Meerschweinchen sind nicht, wie in der Literatur angegeben, absolut immun gegen Rotlauf. Ein in Händen des Vfs. befindlicher Rotlaufstamm tötete vielmehr, in großen Mengen intraperitoneal beigebracht, n. Meerschweinchen stets; solche, die mit Th X bis zur Auflösung aller Leukocyten bestrahlt waren, starben zwar

an der Vergiftung durch die Strahlen, in den meisten von ihnen waren aber die Rotlaufbacillen, bei den nicht bestrahlten Tieren im Peritoneum und im Blute in Reinkultur massenhaft vorhanden, nicht aufzufinden. Diese Heilwrkg. ist auf das Freiwerden baktericider Stoffe (Leukine) aus den aufgelösten Leukocyten zurückzuführen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 24. 107—22. 14/9. 1915. [18/8. 1914.] Berlin. II. medicin. Klinik d. Charité u. Seuchenabteil. d. Kgl. Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH“.) SPIEGEL.

Hjalmar Eiken, *Die Wassermannsche Reaktion bei Kaninchen nach Behandlung mit Extrakt ausluetischer Leber*. Die von CITRON und MUNK (Dtsch. med. Wochenschr. 1910. Nr. 34) zuerst beschriebene, von anderen (vgl. PRAUSNITZ und STERN, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 69. 545; C. 1913. II. 803) bestätigte Wrkg. der wss. und alkoh. Extrakte wurde auch hier bestätigt. Der Zeitpunkt des Auftretens der Rk. schwankt mit der Individualität der Tiere. Im allgemeinen schwindet sie bald, unter gewissen Bedingungen kann sie aber monatelang bestehen. Bei Filtration durch Chamberlandfilter büßt das wss. Extrakt seine Brauchbarkeit als Antigen größtenteils ein. Durch alkoh. Extrakt n. Menschenherzen oder wss. Extrakt nichtluetischer Kinderlebern konnte keine Rk. hervorgerufen werden. — Auch die kräftig nach WASSERMANN reagierenden Kaninchensera gaben nicht die Rk. von HERMANN-PERUTZ. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 24. 183—98. 14/9. 1915. [12/11. 1914.] Kopenhagen. Statens Seruminst.) SPIEGEL.

L. Hirschfeld und **B. Klinger**, *Weitere Untersuchungen über die Gerinnungsreaktion bei Lues*. Vf. haben eine Rk. beschrieben, beruhend darauf, daß die Gerinnungsaktivität von sonst als Cytozym wirksamen Organextrakten durchluetische Sera zerstört, durch n. nur geringfügig geschwächt wird (Dtsch. med. Wochenschr. 1914. Nr. 32). Sie stellen im Zusammenhang mit den für das Zustandekommen der WASSERMANNschen Rk. gemachten Erfahrungen die Hypothese auf, daß das Lipoidextrakt im Serum ultramikroskopische Fällungen bewirkt, u. daß die Lipoidpartikel von den sich zusammenlagernden Globulinteilchen eingeschlossen werden. Neue Verss. über das Wesen der Gerinnungsrk. ergaben folgendes: 1. Globulinlsgg., ferner geschüttelte oder mit W. verd. Sera, die an sich nach WASSERMANN und eigenhemmend wirken, führen zu einer Verstärkung des Extraktcytozyms; dies wird darauf zurückgeführt, daß das Cytozym des Extraktes an die Oberfläche der Teilchen adsorbiert wird. — 2. Aktives Serum hemmt mehr als inaktives, mit Bakterien behandeltes weniger als unbehandeltes, mit Kaolin behandeltes dagegen stärker. — 3. Die Mischung einesluetischen Serums mit gerinnungsaktivem Acetonextrakt kann am Komplement, nicht aber an einem zugesetzten Plättchenzytozym erkannt werden. Es führen also nur ganz bestimmte Fällungen, deren Oberfläche gewissen Bedingungen entspricht, zur Cytozymverstärkung. — 4. Die größere Empfindlichkeit der Gerinnungsrk. gegenüber der WASSERMANNschen Rk. bei Lues dürfte darin begründet sein, daß bei jener das mit dem Serum reagierende aktive Prinzip (Lipoid) mit dem Indicator (Cytozym) identisch ist, bei dieser hingegen das Komplement ausschließlich als Indicator dient u. die Veränderungen nur indirekt anzeigt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 24. 199—218. 14/9. 1915. [14/11. 1914.] Hygiene-Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

Arthur D. Hirschfelder und **Frederic H. Schlutz**, *Klinische Erfahrungen mit Äthylhydrocuprein bei Scharlach und Masern*. Vf. kommen zu dem Ergebnis, daß dem Äthylhydrocuprein bei Scharlach kein therapeutischer Wert zukommt, daß sein Gebrauch aber bei Masern berechtigt ist. (Berl. klin. Wchschr. 52. 1005. 20/9. Minneapolis. University of Minnesota.) BORINSKI.

E. Herzfeld, *Zur Frage der Spezifität bei der Abderhaldenschen Reaktion.* (Vgl. S. 618.) Mit Hilfe der vom Vf. angegebenen colorimetrischen Methode (Münch. med. Wchschr. 61. 1503) wurden zahlreiche Proteolysen der Blutfemente quantitativ verfolgt. Es ergab sich, daß zwischen abbauenden und nicht abbauenden Seren keine qualitativen, sondern nur quantitative Unterschiede bestehen. Durch Verss. mit Glykokoll wurde gefunden, daß Aminosäuremengen, welche dem Glykokoll entsprechend unterhalb 0,4 mg in 10 ccm W. liegen, nicht nachweisbar sind. Nach dem von **ABDERHALDEN** angegebenen Verf. erfährt man nicht, wie groß die Menge der mit Ninhydrin reagierenden dialysierbaren Stoffe schon im Serum allein ist. Es ist aber von Wichtigkeit, zu wissen, wie weit dieser Wert von der Grenze der positiven Rk. liegt. Liegt er nahe, so bedarf es nur eines geringen Abbaues, um eine positive Rk. zu erzeugen. Einen erfolgten oder nicht erfolgten Abbau kann man demnach nur durch quantitative Best. der Abbauprod. beurteilen. — Aus Verss., die in dieser Richtung von **E. Rothlin** und **H. Frey** ausgeführt wurden, ging hervor, daß die Mengen der dialysierbaren, mit Ninhydrin reagierenden Stoffe bei normalen und graviden, wie auch bei psychopathischen Sera ungefähr in ähnlichen Grenzen sich bewegen können. Durch Verss. von **E. Rothlin** wurde festgestellt: 1. Fast alle normalen (nicht graviden) Sera bauen Placenta ab, sogar bis zu 116 mg. Von den untersuchten Organen bauen die normalen Sera am stärksten Milz, Placenta und Ovarium ab. 2. Es gab eine Anzahl graviden Sera, welche Placenta gar nicht abgebaut haben. Auch die graviden Sera bauen am besten Milz, Placenta und Ovarium ab. 3. Die gleiche Tendenz zeigt sich auch bei Psychosen und den übrigen Fällen. Es scheinen also bei allen Blutsera ähnliche abbauende Faktoren zu wirken. — Auch mit Nichtorganeiweißstoffen (Albumin aus Ei, Albumin aus Blut, Fibrin aus Blut, Gelatine, Rohseide, Casein, Zein aus Mais) wurden nach Verss. von **H. Frey** ähnliche Ergebnisse erhalten. Die Resultate aller dieser Verss. stehen in direktem Widerspruch zur Theorie der spezifischen Fermente von **ABDERHALDEN**. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1151—52. 23/9. Zürich. Chem. Lab. der mediz. Univ.-Klinik.) **BORINSKI.**

Mineralogische und geologische Chemie.

J. J. P. Valetou, *Krystallform und Löslichkeit.* Wachstum und Auflösung eines Krystalles stehen in gesetzmäßigem Zusammenhang mit seinen Symmetrieeigenschaften. Bei der Betrachtung beider Erscheinungsgruppen unter einem Gesichtspunkt ist der Punkt festzustellen, in dem Wachstum und Auflösung sich berühren oder mit anderen Worten das Gleichgewicht eines Krystalles mit seiner Lsg. Sowohl die Annahme, daß verschiedenwertige Krystallflächen eine verschiedene Löslichkeit haben, als auch die, daß ein Krystall mit seiner Lsg. nur im Gleichgewicht sein kann, wenn infolge seiner Form die Oberflächenenergie ein Minimum ist, entbehren der experimentellen und theoretischen Begründung. Bei der experimentellen Prüfung, wie ein Krystall sich in seiner genau gesättigten Lsg. verhält, ist eine geeignete Konzentration der Lsg. und die Temp., mit der sich die Löslichkeit ändert, längere Zeit hindurch konstant zu erhalten. Der konstruierte App. beruht auf dem von **KRÜGER** und **FINKE** zur Züchtung großer homogener Krystalle verwerteten Prinzip (Patentschrift Nr. 228246, vgl. C. 1910. II. 1577), besteht also aus zwei in Thermostaten eingebauten und durch zwei Rohre verbundenen Reservoiren, in deren einem (R_1) die Reservesubstanz in Müllergaze, im anderen (R_2) der zu untersuchende Krystall unter einem Turbinenrührer liegt. Der Krystall befindet sich demnach während des Vers. in einem Flüssigkeitsstrom von konstanter Konzentration. Letztere kann beliebig geändert werden und wird durch die Tem-

peraturdifferenz bedingt, da die Lsg. stets gesättigt ist in bezug auf die im anderen Gefäß herrschende Sättigungstemp. Das Gesamtsystem ist also in einem stationären Zustand (das Nähere, namentlich über die Heizung mit gläsernem Gasbrenner und die Temperaturregulierung muß im Original nachgelesen werden). Zu den Verss., welche über längere Zeit ausgedehnt wurden, diente Kalialaun, von dem teils natürliche, teils künstlich erzeugte Krystallflächen dem Flüssigkeitsstrom ausgesetzt wurden.

Den Verss. lag folgender Gedankengang zugrunde: Während die Temp. von R_2 bei allen Verss. dieselbe bleibt, wird diejenige von R_1 und somit die Temperaturdifferenz bei den einzelnen Verss. variiert. Nach jedem Vers. wird durch Wägen und durch Unters. am Goniometer kontrolliert, ob der Krystall gewachsen ist oder sich aufgelöst hat. So werden 2 Werte für die Temperaturdifferenz gesucht, bei deren einem ein bestimmter Krystall gerade noch wächst, bei deren anderem er sich gerade zu lösen beginnt. Diese Grenzwerte werden einander möglichst nahe gerückt, zwischen ihnen liegt der „Nullpunkt“, bei dem der Krystall mit der Lsg. im Gleichgewicht ist. Es fragt sich: 1., ob für reine Oktaederkrystalle derselbe Nullpunkt wie für Krystalle mit mehreren verschiedenen Flächenarten zu finden ist; 2., ob sich bei Krystallen mit verschiedenen Flächenarten der Fall realisieren läßt, daß gewisse Flächen wachsen oder unverändert bleiben, während andere sich bereits lösen. Das Ergebnis der Versuchsreihen (genaue Tabellen im Original!) war, daß sich weder auf die eine, noch auf die andere Weise ein Unterschied für verschiedene Flächenarten zeigt, daß also die Löslichkeit des Alauns nach allen Richtungen gleich ist. Die Verschiedenheit der Geschwindigkeit nach verschiedenen Richtungen beim Wachstum und bei der Auflösung kann demnach nicht durch Löslichkeitsunterschiede erklärt werden. Zu demselben Resultat gelangt Vf. im theoretischen Teil seiner Arbeit (s. das Original!), in dem er die Thermodynamik des Gleichgewichtes nach GIBBS, die Theorien von CURIE u. WULFF, die Ausführungen RITZELS und dessen Verss. zum Nachweis von Löslichkeitsunterschieden am Steinsalz bespricht. Alle vorgebrachten Gründe für die Annahme von Löslichkeitsunterschieden erweisen sich als nicht stichhaltig u. scheinen in der Thermodynamik auf ernste Schwierigkeiten zu stoßen. F. POCKELS hat bereits betont (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1906. 664), daß bei jener Annahme monokline und triklone Krystalle überhaupt nicht im Gleichgewicht mit einer Lsg. sein könnten. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 67. 1—59. [11/1.]* Leipzig.) ETZOLD.

Raphael Ed. Liesegang, Rhythmische Krystallisation. KÜSTER hat neue Beispiele rhythmischer Krystallisation gegeben (Kolloid-Zeitschrift 14. 307; C. 1914. II. 288). Vf. erklärt die flächenhafte Krystallbänderung mit zunächst am äußersten Rande erfolgender Übersättigung, infolgedessen erfolgender Krystallausscheidung und Keimwrkg. dieser Krystalle auf eine gewisse Entfernung, jenseits welcher sich die Übersättigung usw. wiederholt. Nicht um Ausscheidung als Folge von Verdunstung, sondern um das Gefrieren des W. selbst handelt es sich bei den Eisblumen, welche durch Aussetzen in schwachen Frost bei den auf Glasplatten ausgebreiteten Gelatinegallertschichten leicht in gebänderter Form entstehen. Ob durch Lösungsmittelverdunstung oder Gefrieren gleiche Gebilde auch in dreidimensionaler Ausbildung gelingen, ist zunächst durch Verss. nicht erwiesen. Von rhythmischer Krystallisation soll nur gesprochen werden, wenn ein „innerer Rhythmus“ wirksam war, nicht auch bei einem Wechsel äußerer Verhältnisse. Die Entscheidung darüber ist bei natürlichen Gebilden oft nicht leicht (Schichtkrystalle). Bei den Kappenquarzen kann die Kieselsäureabscheidung kontinuierlich und die Sericitbildung rhythmisch infolge von Übersättigung erfolgen. Die Abscheidung

von Kieselsäure mag dabei eine „Keimisolierung“ für den Sericit u. so eine Unterbrechung in dessen Abscheidung bewirken. (Die Naturwissenschaften 3. 500—2. 24/9. Frankfurt a. M.) ETZOLD.

R. Koechlin, *Über Berthierit aus der Umgebung von Cinque valli*. Vf. legte einen Erzsplitter, um ihn als Antimonit zu erkennen, in konz. KOH. Statt gelb zu werden, färbte sich der Splitter dunkel, und um ihn erschien ein allmählich breiter werdender Saum von leuchtend grüner Farbe. Vf. stellte fest, daß das Erz Berthierit war, u. daß nach vielen Verss. konz. Kalilauge ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für denselben ist. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 33. 333 bis 336.) ETZOLD.

H. Michel, *Künstliche Edelsteine und ihre Unterscheidung von den natürlichen*. Vf. bespricht die Darst. des Korunds und führt aus, daß neben ihr nur diejenige der Spinellvarietäten mit praktischem Erfolg gelungen sei. Weitere Synthesen seien nur von wissenschaftlichem Interesse, die Preise seien nicht beeinflußt worden und würden auch nicht niedriger werden für natürliche Steine, da gewisse Lumineszenzerscheinungen (Dauer des Nachleuchtens, Lumineszenzfarbe) stets die letzteren u. die Kunststeine zu unterscheiden gestatteten. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 33. 337—39. Wien.) ETZOLD.

J. E. Hibsich, *Der Marienberg bei Aussig und seine Minerale*. Aus dem Inhalt des Vortrages sei hier wiedergegeben, daß in der letzten Phase der Erstarrung foayitischer Magmen sich aus dem Magmarest gangförmiger *Natrolith* ausscheiden kann (Jakuben, Spitzberg bei Brüx, Hegau), ähnlich wie Quarz aus granitischen Magmen. Der Natrolith ist alsdann nicht nur grobkristallinisch, sondern auch kryptokristallinisch, dicht, von bräunlichgelber oder rotbrauner bis ziegelroter Farbe. — *Apophyllit* tritt in Blasenräumen gleichfalls bisweilen dicht auf und bildet alsdann vollkommen dicht erscheinende, weiße oder durchscheinende, chalcodonartige MM. über roten Natrolithkrusten. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 33. 340—48.) ETZOLD.

Ferdinand Gonnard, *Krystallographische Untersuchung einiger Quarzkrystalle aus Madagaskar*. Die Flächen einer Anzahl Quarzkrystalle wurden bestimmt. Einer derselben fiel durch seinen Flächenreichtum und durch den Umstand auf, daß er vicinale Pyramiden nur auf den 3 Flächen des einen Rhomboeders aufwies, während das Gegenrhomboeder vollständig frei von solchen war. Bei einem anderen Krystall wiesen aber die Flächen beider Rhomboeder die vicinalen Pyramiden auf. (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 78—105. März.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Über einen sekundären Monazitwilling nach p aus Madagaskar*. Von Vohitrambo kennt Vf. nur Fragmente von großen Monaziten, welche durch Spaltungs- oder Trennungsebenen nach p entstehen. Diese scheinen ganz wie die Zwillinge nach p am Pyroxen auf sekundärer Zwillingsbildung zu beruhen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 126—29. März.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Neue Vorkommnisse von Fergusonit auf Madagaskar*. In der Nähe von Kitsamby kommt Fergusonit mit Biotit, Euxenit oder Betaft vergesellschaftet vor. Es sind teils Fragmente großer Krystalle, teils kleine spitze, hemiedrische, in Quarz eingewachsene oder isoliert in Ton liegende Pyramiden von mehr oder minder gelbbrauner Farbe und stets lebhaftem Fettglanz. ARSANDAUX fand die

Radioaktivität, bezogen auf Uranoxyd, gleich 0,42, D. 4,98. Bemerkenswert ist nach PISANIS Analyse der hohe Gehalt an Tantalsäure.

Nb₂O₅ Ta₂O₅ TiO₂ SnO₂ ThO₂ UO₂ ZrO₂ (Y,Er)₂O₃ (Ce,La,Di)₂O₃ Fe₂O₃ CaO Glühv.
34,79 17,03 0,26 0,26 4,85 2,12 0,89 27,54 4,06 0,72 2,10 5,26

(Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 130—32. März.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Zeolithe an der Südostküste von Madagaskar*. In Klüften des Diabases sitzen vergesellschaftet mit Calcit außerordentlich schöne *Laumontite*. Im Basalt von Farafangana finden sich glattwandige, leicht herauslösbare Knollen, welche außen aus Quarz oder aus Chalcedon und Quarz bestehen, von denen aus Heulandit, Stilbit und Chabasit allein oder vergesellschaftet in das Innere ragen. In letzterem Falle ist die Altersfolge: Heulandit, Calcit, Laumontit, Stilbit u. Calcit, Heulandit und schließlich Chabasit. (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 132—34. März.)

ETZOLD.

A. Lacroix, *Die Zeolithe und die kieseligen Produkte der Basalte im Kerguelen-archipel*. Aus dem Osten u. Südosten des Archipels werden Geoden von Chalcedon, Quarz und Hyalit beschrieben. Getrennt von denselben und auch voneinander kommen Geoden von Mesolith, Mesolith auf Analcim, Heulandit, Chabasit u. Analcim vor. Analcim findet sich auch als Einzelkristall in einem blasigen Basalt. Schließlich wird Aragonit erwähnt, der große Massen von zu Bündeln vereinigten Stäbchen bildet. (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 134—37. März.)

ETZOLD.

A. Lacroix, *Xenotim auf Madagaskar*. Das Mineral wurde in Alluvionen (Kiravoravo, Volotarana) nachgewiesen. (Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 137—38. März.)

ETZOLD.

W. F. Hillebrand, H. G. Merwin und Fred E. Wright, *Gediegenes Selen*. Zu dem C. 1915. I. 453 Gesagten sei nachgetragen, daß das zum ersten Male in der Natur gefundene gediegene *Selen* tiefrote, durchscheinende, 0,05 mm lange, in der Längsrichtung auslöschende Prismen bildet. (Proc. of the Amer. phil. Soc. 53. 35; Bull. Soc. franç. Minéral. 38. 139. März. Ref. GAUBERT.)

ETZOLD.

George B. Mansfield und Esper S. Larsen, *Nephelinbasalt in der Fort Hall Indian Reservation, Idaho*. Da nephelinführende Gesteine auf der pacifischen Ab-dachung Nordamerikas spärlich sind, verdient das kleine, im Nordosten der Reser- vation, 24 Meilen östlich von Blackfoot gelegene Vorkommnis Beachtung. Die petrographische Beschreibung (Pyroxen [Diopsid], Olivin [Forsterit], etwas Nephelin, Phlogopit, Eisenerz und Apatit), die chemische Analyse u. die Einordnung in das quantitative System wird gegeben. (Journ. of the Washington Acad. of Sc. 5. 463 bis 468. 19/7. Geol. Surv.)

ETZOLD.

Adolph Knopf, *Plumbojarosit und andere basische Bleiferrisulfate aus dem Yellow Pine-District, Nevada*. *Plumbojarosit* tritt in der Boss Mine, Clark County, vergesellschaftet mit Au, Pt und Pd, auf und bildet kleine Ockermassen in dem dort den C-haltigen Dolomit vertretenden feinkörnigen Quarz. Er besitzt grünlich- gelbe Farbe, fühlt sich talkartig an und besteht aus hexagonalen Täfelchen von 0,01 mm Durchmesser. WRIGHT fand $\omega = 1,876$, $\varepsilon = 1,784 \pm 0,005$. Nach der Analyse von WELLS (1.) weicht das Vorkommnis von den sonstigen und von der Formel $PbO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 6H_2O$ ab. Namentlich der Gehalt an Kupfer legte den Gedanken an eine Beimischung von *Beaverit* (BUTLER u. SCHALLER, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 32. 418; C. 1912. I. 517), $CuOPbOFe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 4H_2O$, nahe.

Der letztere hat $\omega = 1,83$ und $\epsilon = 1,79$ und läßt sich u. Mk. nur durch den ersteren Index vom Plumbojarosit unterscheiden. Tatsächlich ergab sich das Vorhandensein von Täfelchen mit $\omega = 1,84$ im Plumbojarositocker, und die Berechnung von Beaverit aus der Analyse nach Maßgabe des anwesenden CuO bestätigte weiter, daß der analysierte Ocker ein Gemisch von Plumbojarosit u. Beaverit gewesen war. — *Vegasit*, ein neues basisches Bleiferri-sulfat, bildet einige hundert Meter nördlich der Boss Mine, strohfarbene, relativ reine, mehrere Zoll große Ocker-massen, die aus winzigsten, sechsseitigen Säulchen von 0,01 mm u. weniger Durchmesser bestehen. Das Mineral ist einachsigt, in der Längsrichtung pleochroitisch (braungelb, mattgelb), optisch positiv ($\omega = 1,755 \pm 0,002$, $\epsilon = 1,82 \pm 0,01$). D. 3,458. Zus. nach WELLS 2. Bringt man SiO_2 , CaO, MgO als Verunreinigungen in Abzug, so erhält man die Formel $\text{PbO} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, die aber nicht interpretiert werden kann. Es mag sein, daß weitere Verunreinigungen (kolloidale Hydrate von Al und Fe) zugegen sind, und ein basisches Sulfat der Zusammensetzung $\text{Pb}[\text{Fe}(\text{OH})_2]_4(\text{SO}_4)_3$ vorliegt.

	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	$\text{H}_2\text{O}-$	$\text{H}_2\text{O}+$	SO_3	PbO	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	CuO	TiO_2
1.	6,90	32,24	0,14	0,02	8,55	24,08	16,75	0,52	0,22	0,06	0,14	1,97	0,37
2.	1,14	38,90	3,33	0,94	10,77	24,60	18,44	0,76	0,10	0,45	0,49	—	—
	Bi_2O_3	CO_2	As_2O_5	P_2O_5	Au	Pt	Pd	Ag					
1.	6,34	0,43	0,09	Sp.	0,79	0,05	0,22	Sp.					

(Journ. of the Washington Acad. of Sc. 5. 497—503. 10/8. Geol. Surv.) ETZOLD.

J. E. Hibsich, *Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges (Lewin)*. In den Erläuterungen werden Analysen von Essexit, Sodalithtephrit und trachytischem Sodalithphonolith mitgeteilt, die Mineralvorkommnisse u. die technisch nutzbaren Stoffe besprochen. Unter letzteren wird der *Mommok*, eine als Mineralfarbe geschätzte Gelberde, erwähnt. Dieselbe bildet schön gelbe Einlagerungen im mittel-oligocänen Sand u. Ton u. besteht aus einem innigen Gemenge von Quarzkörnchen, feinem Quarzmehl, dessen einzelne Quarzteilchen oberflächlich gelb gefärbt sind, sowie unregelmäßig geformten, mit Eisenoxydhydrat durchtränkten, gelben Ton-teilchen. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 33. 281—332. Tetschen.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Bastnäsit und Tschewkinit von Madagaskar; die Lagerstätten der Fluocarbonate; Pseudomorphosen pneumatolytischen Ursprungs in den Alkaligraniten*. Der Bastnäsit u. der Tschewkinit (Bull. Soc. franç. Minéral 35. 108; C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 672; C. 1912. I. 864; II. 1986) stammen aus ägirinführenden Alkaligraniten, die in Juraschichten Gänge u. intrusive MM. bilden. In einem grobkristallinen, sehr zersetzten Pegmatit, dessen Feldspäte stark silicifiziert (B. von Chalcedon) waren, wurden jene beiden Mineralien, aber stets voneinander getrennt, in Gestalt großer Krystalle gefunden. Die Krystalle von *Bastnäsit*, welche Vf. aus der roten u. blauen Erde erhielt, bilden stark abgeplattete hexagonale Prismen, die nach der Basis leicht in dünne Platten zerfallen. Am *Tschewkinit* dominierte entweder (110) oder (320) bzw. (750). das Achsenverhältnis ist ungefähr 0,88:1:0,41, ob pseudorhombische, in Wirklichkeit monokline Symmetrie vorliegt, ließ sich nicht entscheiden. Bisweilen ist der Tschewkinit an der Peripherie in ein faseriges u. körniges Aggregat von Rutil, Ilmenit, Bastnäsit u. Quarz in stark wechselnden Mengen umgewandelt. Zum Schluß bespricht Vf. das allgemeine Vorkommen der Fluocarbonate in metamorphen und eruptiven Gesteinen (Nephelinsyenit, Syenitpegmatit, Granit, riebeckit- und ägirinführender Granit) und weist auf die Analogien hin. (Bull. Soc. franç. Minéral 38. 106—25. März.)

ETZOLD.

C. Schmidt, *Das Vorkommen von Gelbbleierz im Höllental bei Garmisch (Oberbayern)*. Die Lagerstätte ist an eine SW—NO streichende Ruschelzone im Wettersteinkalk gebunden. Der Wulfenit wird als primärer Bestandteil der metasomatischen Lagerstätte aufgefaßt und könnte demnach in größere Tiefe innerhalb des Wettersteinkalkes hinabreichen. Das Vorkommnis wird eingehend geologisch, bergmännisch und geschichtlich besprochen. Beigefügt ist eine größere Analysenzahl von Gelbblei-, Bleimolybdän u. Zinkerzen aus dem Bergwerk Höllental. (Ztschr. f. prakt. Geologie 23. 93—105. Juni-Juli. Basel.) ETZOLD.

Martin Sommer, *Beitrag zur petrochemischen Kenntnis des Lausitzer Granitmassivs*. Das Lausitzer Granitmassiv besteht zu $\frac{1}{10}$ aus dem Hauptgranit (Biotitgranit), zu $\frac{3}{10}$ aus dem Hauptgranit (Zweiglimmergranit), das letzte Zehntel kommt auf den Rumburger Granit, den roten Granit von Zeidler-Ehrenberg, die feinkörnigen, porphyrtartigen Biotitgranite von Doberschütz, Rosenhain-Hainspach und Amtshainersdorf, die beiden porphyrtartigen Zweiglimmergranite von Horka und Kleinnaundorf, die Stockgranite von Stolpen und Königshain und die beiden Hornblendebiotitgranite von Wiesa bei Görlitz und Friedersdorf bei Klotzsche. Von allen diesen Varietäten, abgesehen von der letzten, wurden Analysen angefertigt im ganzen 16). Der Hauptgranit wird als durch Einschmelzung von Grauwacken- und Schiefermaterial aus dem Biotitgranit entstandenes, wahrscheinlich also nur peripher vorhandenes Mischgestein erklärt. Die Analysen werden eingehend besprochen und die Beziehungen der Granite untereinander durch Eintragung in Dreiecke erläutert. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 67. 117—87. [22/2.*] Leipzig.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Leopold Wilk, *Untersuchungen über die Acidität der wichtigsten Handelsfuttermittel*. (Vergl. Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 17. 231; C. 1914. II. 656.) *Kürbiskuchen* mit bis zu 5% Fettsäure (auf 100 Tle. Fett) sind als normal, mit 5 bis 10% Fettsäure als mit erhöhtem Säuregehalt, mit mehr als 10% als säurereich zu bezeichnen. Durchschnittswerte aus den Jahren 1913—1914 (sämtliche Zahlen sind Durchschnittswerte aus den Versuchsjahren 1913 u. 1914; vgl. auch Tabellen im Original). Kuchen mit unter 5% Ölsäure: 76,75% aller Muster, 5—10% S.: 18,25% und über 10% S.: 5% der Muster. Die Kuchen mit 0,5% Ölsäure hatten 48,00% Protein und 15,52% Fett, mit 5—10% S.: 48,42% Protein und 18,29% Fett und mit über 10% freie S.; 45,25% Protein und 18,09% Fett. Der Durchschnitts-Kürbiskuchen enthält also: 47,48% Protein, 15,39% Fett, 0,79% Ölsäure im Kuchen, 4,31% Ölsäure im Fett. Er ist demnach das neutralste Futtermittel. Die erhaltenen Zahlen bestätigen die Beobachtung, daß der Gehalt an freien Fettsäuren von Futterstoffen dem Fettgehalt meist umgekehrt proportional ist. — *Kürbiskleien* enthielten (im Durchschnitt): 16,98% Fett, 2,58% Ölsäure in der Kleie, 20,83% Ölsäure im Fett. — *Sonnenblumenkuchen* mit 0—5% freier S. sind säurearm, mit 5—10% S. sind normal, mit 10—15% S., mit erhöhtem Säuregehalt, mit über 15% S. sind säurereich. 53,1% der Muster waren säurearm, 28,7% waren normal, 12,2% Kuchen waren mit erhöhtem Säuregehalt, 6% waren säurereich. Kuchen mit 0—5% Ölsäure enthalten 36,96% Protein u. 12,01% Fett, mit 5—10% Ölsäure: 34,46% Protein und 13,32% Fett, mit 10—15% Ölsäure: 32,24% Protein und 13,96% Fett, mit über 15% Ölsäure: 30,86% Protein und 13,63% Fett. Der Durchschnitts-Sonnenblumenkuchen enthält: 35,24% Protein, 12,72% Fett, 0,82% Ölsäure im Kuchen, 6,33% Ölsäure im Fett. — *Rapskuchen* mit 0—5% Fettsäure sind säurearm, mit 5—10% normal, mit 10—20% mit

erhöhtem Säuregehalt u. mit mehr als 20% Fettsäure sind säurereich. 41,2% der Muster waren säurearm, 34,8% normal, 17,8% mit erhöhtem Säuregehalt, 6,4% der Kuchen waren säurereich. Kuchen mit 0–5% Ölsäure enthalten: 34,78% Protein und 7,66% Fett, mit 5–10% Ölsäure: 34,18% Protein und 7,65% Fett, mit 10 bis 20% Ölsäure: 43,78% Protein und 6,24% Fett, mit über 20% Ölsäure: 31,61% Protein und 8,91% Fett. — Durchschnitts-Rapskuchen: 34,33% Protein, 7,92% Fett, 0,68% Ölsäure im Kuchen, 8,41% Ölsäure im Fett. — *Leinkuchen* mit 0–5% freier Fettsäure sind säurearm, mit 5–20% S. normal, mit 20–30% mit erhöhtem Säuregehalt, mit mehr als 30% S. sind säurereich. 29,7% der Muster waren säurearm, 34% waren normal, 20,8% mit erhöhtem Säuregehalt, 15,5% waren säurereich. Die Kuchen mit 0,5% S. enthalten: 32,72% Protein und 8,48% Fett, mit 5–20% Ölsäure: 32,06% Protein und 8,11% Fett, mit 20–30% S.: 30,39% Protein und 7,72% Fett, mit mehr als 30% S.: 30,84% Protein u. 7,46% Fett. — Durchschnitts-Leinkuchen enthalten: 31,59% Protein, 7,99% Fett, 1,30% Ölsäure im Kuchen, 16,78% Ölsäure im Fett. — *Maisschlempen* bis zu 20% freie Fettsäure sind säurearm, mit 20–35% S. normal, mit 35–40% S. mit erhöhtem Säuregehalt, mit über 40% Ölsäure sind säurereich. 27,2% der Muster waren säurearm, 45,9% normal, 15,4% mit erhöhtem Säuregehalt u. 11,5% waren säurereich. Maisschlempen mit 0–20% Ölsäure enthalten: 23,90% Protein und 12,95% Fett, mit 20–35% S.: 26,51% Protein und 12,34% Fett, mit 35–40% S.: 23,92% Protein und 8,72% Fett, mit über 40% Ölsäure: 34,71% Protein und 7,12% Fett. — Durchschnitts-Schlempe: 26,06% Protein, 11,32% Fett, 2,90% Ölsäure in der Schlempe, 27,87% Ölsäure im Fett. — *Erdnußkuchen* mit weniger als 20% freien Fettsäuren sind säurearm, mit 20–50% sind normal oder entsprechend, mit 50–80% mit erhöhtem Säuregehalt, mit über 80% S. sind säurereich. 29,8% der Muster waren säurearm, 36,0% normal, 24,9% mit erhöhtem Säuregehalt, 9,3% waren säurereich. Kuchen mit 0–20% Ölsäure enthalten 51,60% Protein u. 7,09% Fett, mit 20–50% Ölsäure: 51,31% Protein und 7,40% Fett, mit 50–80% S.: 49,75% Protein und 8,55% Fett, mit mehr als 80% Ölsäure: 46,94% Protein und 9,79% Fett. — Durchschnitts-Erdnußkuchen: 50,38% Protein, 7,76% Fett, 3,30% Ölsäure im Kuchen, 39,07% Ölsäure im Fett. — *Melassefuttermittel* mit 0 bis 20% Ölsäure sind als säurearm, solche mit 20–60% als normal oder entsprechend, jene mit 60–80% als mit erhöhtem Säuregehalt und Muster mit mehr als 80% Ölsäure als säurereich zu bezeichnen. Melassefuttermittel mit 0–20% Ölsäure enthalten: 15,12% Protein, 1,65% Fett u. 28,83% Zucker; mit 20–60% S.: 14,90% Protein, 1,57% Fett und 30,95% Zucker; mit 60–80% S.: 15,03% Protein, 1,34% Fett und 31,10% Zucker; mit mehr als 80% Ölsäure: 15,19% Protein, 0,93% Fett und 29,57% Zucker. — Durchschnitts-Melassefuttermittel: 15,0% Protein, 1,50% Fett, 30,45% Zucker, 0,59% Ölsäure im Futterstoff, 42,50% Ölsäure im Fett. — *Sesamkuchen* mit weniger als 30% Ölsäure sind säurearm, mit 30–75% S. normal, mit 75–80% mit erhöhtem Säuregehalt, mit mehr als 80% Ölsäure sind säurereich. 8,8% der Muster hatten 0–30% Ölsäure, 53,8% waren normal, 22,4% hatten erhöhten Säuregehalt, 15% waren säurereich. Kuchen mit 0–30% S. enthalten: 41,45% Protein und 10,02% Fett, mit 30–75% S.: 40,86% Protein und 10,55% Fett, mit 75–80% S.: 41,45% Protein und 9,69% Fett, mit über 80% Ölsäure: 40,66% Protein und 9,44% Fett. — Durchschnitts-Sesamkuchen: 41,12% Protein, 10,05% Fett; 6,66% Ölsäure im Kuchen, 65,58% Ölsäure im Fett. — *Reisfuttermittel* mit bis zu 60% Ölsäure sind säurearm, mit 60–75% S. normal, mit 75–80% mit erhöhtem Säuregehalt, mit über 80% S. sind säurereich. 22,7% der Muster waren säurearm, 29,8% normal, 25,4% mit erhöhtem Säuregehalt, 22,1% der untersuchten Muster waren säurereich. Reisfuttermehle mit 0–60% Ölsäure enthalten: 12,16% Protein und 13,14% Fett, mit 60–75% S.:

11,99% Protein und 12,61% Fett, mit 75–80% S.: 12,20% Protein und 12,94% Fett, mit mehr als 80% Ölsäure: 11,80% Protein und 12,45% Fett. — Durchschnitts-Reisfuttermehl: 12,09% Protein, 12,82% Fett, 8,81% Ölsäure im Mehl, 69,50% Ölsäure im Fett.

	% Ölsäure (im Fett)	% Fett	% Protein		% Ölsäure (im Fett)	% Fett	% Protein
<i>Hanf</i> kuchen . . .	4,65	9,91	29,38	<i>Protein</i>	39,25	1,86	—
<i>Cocos</i> kuchen . . .	11,69	6,18	23,55	<i>Fisch</i> fu ^{ter} mehl . . .	48,42	12,39	47,29
<i>Baumwoll</i> saatmehl.	15,46	6,54	45,26	<i>Cocos</i> schrot	57,35	4,51	22,68
<i>Kürb</i> iskleie . . .	20,83	17,62	21,84	<i>Futter</i> mehl	57,52	7,04	16,21
<i>Palm</i> kernkuchen . .	24,05	6,36	22,46	<i>Trocken</i> hefe	60,52	0,52	49,59
<i>Treber</i> n	27,22	4,26	—	<i>Wild</i> fu ^{ter}	62,13	2,33	—
<i>Niger</i> kuchen	27,82	5,55	15,71	<i>Land</i> kuchen	62,38	6,29	24,92
<i>Kleie</i>	29,40	2,90	—	<i>Rübentrocken-</i>	69,84	0,30	8,88
<i>Fleisch</i> mehl	35,19	7,09	27,14	<i>schnitte</i>			
<i>Kartoffel</i> pülpe . .	36,51	0,63	8,63	<i>Palm</i> fruchtschalen .	70,91	7,52	—
<i>Palm</i> kernschrot . .	36,96	0,92	19,31	<i>Hirse</i> fu ^{ter} mehl . . .	84,47	9,54	13,75
<i>Malz</i> keime	38,96	0,58	18,33				

Im Anschluß an diese Unterss. werden die Ergebnisse von Verss. besprochen, die den Zweck hatten, einen Einblick in den Verlauf der Fettspaltung in den Futtermitteln zu erhalten. Um Aufschlüsse über den Säuregrad und das Verhalten desselben beim Einlagern der Futtermittel zu erhalten, wurden letztere in Kuchen und in Mehlform unter verschiedenen Bedingungen längere Zeit hindurch aufbewahrt. Die mit Kürbiskuchen und -mehl, mit Sonnenblumenkuchen usw. vorgenommenen Verss. ergaben folgendes: Die Vorgänge in fetthaltigen Futtermitteln bieten das Bild einer ständigen Zerlegung und Synthese des Fettes. Die Acidität nimmt aber mit der Zeit, wenn auch unregelmäßig, so doch ständig zu. Die Zunahme der Acidität ist auch ohne Berücksichtigung der Temp. eine Funktion der Zeit. Verschiedene Futtermittel haben eine verschiedene, vermutlich durch Lipasen mit spezifischen Eigenschaften bedingte Acidität. Als Maß für das Säurebildungsvermögen der Futtermittel wird für Vergleichszwecke die Säurebildungskonstante, d. h. der Tageszuwachs an freien Fettsäuren ausgedrückt in Prozentimill. Ölsäure (1 von 100000) vorgeschlagen. Die Säurebildung scheint von Licht, Luft und Feuchtigkeit unabhängig zu sein, da sie auch in Abwesenheit dieser Faktoren vorschreitet. Das gleiche Futtermittel erreicht, in Kuchenform aufbewahrt, eine geringere Acidität als bei der Einlagerung in Mehlform. Die Acidität nimmt also in Futtermitteln mit dichterem Gefüge oder höherer D. minder rasch zu als in solchen mit geringerer D. — Aus der Unters. lassen sich ferner folgende Schlüsse ziehen: Der Säuregrad des fetthaltigen Futtermittels ist im allgemeinen dem Fettgehalt umgekehrt proportional. Der Säuregrad ist nicht identisch mit der Ranzigkeit, die er jedoch zweifellos einleitet. Als die eigentliche Ursache der Ranzigkeit werden nebst einer Reihe von Verb. besonders die freien flüchtigen Fettsäuren und die Aldehydverb. betrachtet. Ein direkter Nachweis der Ranzigkeit in Fetten und Futtermitteln ist nicht bekannt. Die Best. der für die Ranzigkeit wesentlichen flüchtigen SS. erfolgt durch Best. der Gesamtacidität nach FRESNET-LOGES und Titration der freien nicht flüchtigen Fettsäuren im Ä.-Extrakt gelegentlich der Fettbest. Die Differenz an $\frac{1}{10}$ -n. Alkali entfällt auf Butter-, bezw. Milchsäure. Aus dem Säuregrad eines Futtermittels läßt sich kein sicherer Schluß auf

das Alter desselben ziehen, doch wird ein höherer Säuregehalt als der normal oder erhöht bezeichnete (s. oben) ein Anzeichen sein, daß das Futtermittel mit Vorsicht zu verwenden ist. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 18. 485—558. August bis September.) SCHÖNFELD.

Arthur Meyer, *Bestimmung von Chlorid und Bromid nebeneinander*. Es wird eine Bestimmungsmethode beschrieben, die in einer Kombination der gravimetrischen Best. als Halogensilber mit einer Filtration beruht, wobei jedesmal eine gleiche Menge Substanz angewandt wird. Man berechnet aus der Titration die entsprechende Menge Ag u. subtrahiert diesen Wert von dem des gewogenen Halogensilbers ab, dies ergibt das absolute Gewicht der Halogene. Aus letzteren und der äquivalenten Ag-Menge läßt sich das Verhältnis der Halogene nach folgender Formel berechnen: $1,3498x + (b-x) \cdot 3,0423 = a$; $x = \frac{3,0423b - a}{1,6925}$, worin a die durch Titration berechnete Ag-Menge, b das durch Subtraktion erhaltene Gewicht der Halogene und x die in der Substanz enthaltene Menge Br ist. 1,3498 u. 3,0423 sind die Faktoren, mit denen man eine Gewichtsmenge Br bzw. Cl multiplizieren muß, um die äquivalente Menge Ag zu erhalten. (Chem.-Ztg. 39. 708. 18/9.) PFLÜCKE.

Robert B. Krauss, *Die Bestimmung von Jod in Gegenwart von organischer Substanz*. Die zu analysierende Substanz wird mit Na_2CO_3 , K_2CO_3 und KNO_3 erhitzt, die Schmelze in W. gelöst, mit etwas Disulfidlg. und H_3PO_4 versetzt, mit Na_2CO_3 alkal. gemacht, eingedampft, mit 20 ccm Aceton versetzt und mit absol. A. mehrfach extrahiert; die alkoh. Lsg. wird filtriert, mit W. verd., mit verd. Pd-Chlorürlsg. versetzt und die Menge des gebildeten Pd-Jodürs colorimetrisch ermittelt. (Journ. of Biol. Chem. 22. 151—57. August. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

Walter M. Boothby und Irene Sandiford, *Die Analyse von Stickoxydul für physiologische Zwecke*. Es wird eine Bestimmungsmethode für Stickoxydul angegeben, indem man N_2O mit H_2 in einer modifizierten HALDANESchen Gasbürette verbrennt. Die Methode ist für die meisten physiologischen Zwecke (Best. der umlaufenden Blutmenge und des Minutenvolumens der Lunge) genügend genau. (Amer. Journ. Physiol. 37. 371—77. 1/5. [18/3.] Boston, Mass.) FRANCK.

J. M. Kolthoff, *Titrimetrische Bestimmung von Phosphorsäure in Calciumphosphat*. (Vgl. S. 580.) Das Prinzip der Methode beruht auf dem Ersatz des Ca im $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ durch Alkali mittels Oxalat:



Letzteres wird mit NaOH gegen Phenolphthalein titriert:



Das Phosphat wird in HCl gel., mit W. verd. und in einem Meßkolben mit NaOH gegen Dimethylamidoazobenzol neutralisiert. 25 ccm der Lsg. werden nach Zugabe von neutralem Na-Oxalat mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gegen Phenolphthalein titriert. In gleicher Weise wird Ba-Phosphat titriert; das Oxalat ist jedoch hier durch Na_2SO_4 zu ersetzen. *Best. der Phosphorsäure im Harn*: 10 ccm werden mit NH_4 - und Ca-Acetat gekocht; der Nd. und die Fl. werden zentrifugiert. Der Nd. wird mit W. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. zentrifugiert. Darauf wird der Nd. in HCl gel. und wie oben behandelt. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 1053—55. 17/7. [15/4.] Utrecht. Pharm. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

Ide Koifman, *Über die Analyse einiger Platine des Urals und über die analytische Methode zur Trennung der Metalle des Minerals der Platingruben*. Die von **V. Thüringer** ausgearbeitete Trennungsmethode wird vom Vf. beschrieben; sie ermöglicht eine Trennung in folgende Gruppen. — 1. Osmiumiridium. — 2. Pt und Ir. — 3. Pd und Au. — 4. Rh und Cu. — 5. Fe. — Best. des Au. Das Au ist dem Material meistens mechanisch in Form von Körnern beigemengt, seltener ist es mit den Platinmetallen legiert. Handelt es sich um eine technische Analyse, so kann das Au in dem Material bleiben, andernfalls muß es mechanisch herausgelesen werden. — Man entnimmt dem Material eine Durchschnittsprobe von ca. 12 g, teilt diese in 4 gleiche Teile und verwendet je 3 g zur Analyse, indem man stets 2 Parallelanalysen ausführt. — Behandlung des Minerals mit Königswasser. Man übergießt 3 g des Minerals in einem 200-cem-Kolben mit je 10 cem konz. HNO_3 und HCl , bringt den Kolben in ein $60-70^\circ$ h. Luftbad und gibt in Zwischenräumen von einigen Stunden einige cem, im ganzen $40-50$ cem, HCl hinzu. Die Behandlung mit Königswasser erfordert 2-3 Tage. Wenn Zweifel über eine vollständige Erschöpfung der Probe bestehen, verd. man die Lsg., dekantiert sie durch ein Filter und wäscht den Rückstand mit 1%ig. HCl , bis das Filtrat farblos durchläuft. Den im Kolben verbliebenen Rückstand behandelt man von neuem 12 Stdn. mit 20 cem Königswasser, dampft die Fl. zur Trockne und nimmt den Rückstand in verd. HCl wieder auf; eine nur ganz schwache Färbung dieser Lsg. beweist die vollständige Erschöpfung des Minerals. Man sammelt nunmehr den unl. Rückstand auf dem eben erwähnten Filter, wäscht ihn mit HCl bis zum Verschwinden der Fe-Reaktion und sodann mit W.

Best. des Osmiumiridiums und des Sandes. Man trocknet das Filter bei mäßiger Temp., entfernt den unl. Rückstand, welcher das Osmiumiridium, den Sand, die Gangart, das Titaneisen und den Chromit enthält, aus dem Filter und verascht letzteres bei ganz kleiner Flamme. Nach dem Erkalten des Tiegels gibt man in diesen den obigen Filterinhalt, erhitzt noch kurze Zeit, um die anhaftenden Filterfasern zu verbrennen, läßt erkalten und wägt. Das Gewicht gibt die Summe von Osmiumiridium und Sand an. Letzteren bestimmt man durch Differenz wie folgt. In einen kleinen Tiegel aus feuerfestem Ton, welchen man mit geschmolzenem Borax ausgefüllt hat, bringt man das Gemisch von Osmiumiridium und Sand und 5-6 g Ag, füllt den Tiegel zu $\frac{3}{4}$ mit Borax, erhitzt ihn im Perrotfen $\frac{1}{2}$ Stde. auf die Temp. des schm. Ag, zertrümmert den Tiegel, nimmt das Silberkorn heraus, entfernt den anhaftenden Borax durch Behandlung mit verd. H_2SO_4 auf dem Wasserbade und löst das gewaschene Silberkorn in verd. HNO_3 . Den unl. Rückstand, das Osmiumiridium, filtriert man ab, wäscht es mit h. W. bis zum Verschwinden der Ag-Reaktion und glüht es vorsichtig.

Best. der in Königswasser l. Bestandteile. Das obige Filtrat samt Waschwässern dampft man in einem hohen Becherglase auf Pastenconsistenz ein, nimmt den Rückstand wiederholt in konz. HCl auf und dampft die Lsg. von neuem ein. Den pastenförmigen Rückstand löst man in W., engt die Lsg. in einem kleinen Becherglase auf 30 cem ein, leitet in die noch h. Fl. $\frac{1}{2}$ Stde. lang Chlor ein und läßt erkalten. Durch diese Arbeitsweise wird erreicht, daß die HNO_3 völlig entfernt, alles Ir in Tetrachlorid überführt und eine teilweise Reduktion des AuCl_3 zu Metall, sowie die B. basischer, swl. Salze vermieden wird. Man löst die Paste in W. zu ca. 75 cem; die völlig klare Lsg. enthält PtCl_4 , IrCl_4 , RhCl_3 , AuCl_3 , PdCl_2 , CuCl_2 und FeCl_3 .

Best. des Pt und Ir. Die obige wss. Lsg. wird in der Kälte mit NH_4Cl gesättigt; es scheiden sich Pt und Ir als $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ und $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ ab. Der Nd. wird nach 2 Tagen durch Dekantieren wiederholt bis zum Verschwinden der Fe-Reaktion mit kaltgesättigter NH_4Cl -Lsg. ausgewaschen, auf das Filter gebracht,

abgesaugt und mit A. gewaschen. Das alkoh. Filtrat wird gesondert aufgefangen, zur Trockne verdampft, der Rückstand in etwas W. gel. und die Lsg. mit dem übrigen Filtrat vereinigt. Das noch feuchte Filter samt Inhalt wird sehr vorsichtig verascht. Da der Platin- und Iridiumschwamm Spuren von Fe enthalten kann, digeriert man ihn in einer Porzellanschale mit verd. HCl 1 Stde. auf dem Wasserbade, bringt ihn auf ein Filter, wäscht gründlich aus und verascht in derselben Weise. Hierauf reduziert man im H-Strom und wägt. Infolge seiner gleichartigen Eigenschaften begleitet das Ru diese beiden Metalle und bleibt bei dem Ir. Eine gute Trennungsmethode des Ir und Ru vermag Vf. nicht anzugeben. Zur Trennung des Pt und Ir digeriert man den Metallschwamm mit verd. Königswasser (1 + 5) im Luftbade bei einer 50° nicht übersteigenden Temp., die Schale mit einem Uhrglas bedeckend, und wiederholt diese Behandlung so oft, bis das Königswasser nach 12stündiger Einw. farblos geblieben ist. Die Lsgg. gießt man durch ein Filter, verascht dieses mit den auf ihm befindlichen Metallteilchen, gibt die Asche in die Schale zurück, digeriert den Inhalt derselben nochmals mit verd. Königswasser, bringt ihn auf ein Filter, wäscht ihn mit 1%ig. HCl aus, trocknet, verascht, reduziert im H-Strom und wägt das so erhaltene Ir. — Im weiteren Verlauf der Analyse finden sich noch Spuren von Pt und Ir, die nach ihrer Trennung vom Rh an den weiteren Operationen teilnehmen. — Da Ir in verd. Königsw. spurenweise l. ist, so empfiehlt es sich, das Pt aus der Lsg. nochmals zu fällen; aus der Farbe des Ammoniumchloroplatinats kann man auf die Abwesenheit oder Ggw. von Ir schließen.

Best. des Au und Pd. Man versetzt das h. Filtrat vom $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ und $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ mit einer sd. h. Lsg. von 0,75—1 g Dimethylglyoxim; man erhitzt weiter bis zur B. des Palladiumniederschlages, welcher reingelb bis dunkelbraun sein kann. Im ersteren Falle führt man die Best. des Pd in üblicher Weise zu Ende. Eine braune Farbe zeigt die Ggw. von Au oder Pt oder beider Metalle an. In diesem Falle bringt man den Nd. auf ein Filter, wäscht mit schwach angesäuertem W., trocknet und verascht. Den erhaltenen Metallschwamm löst man in einigen Tropfen Königswasser, entfernt die HNO_3 durch wiederholtes Abrauchen mit HCl und dampft zur Trockne. Ist Pt zugegen, so wird dasselbe mit NH_4Cl gefällt, der Nd. mit A. gewaschen und in bekannter Weise weiter behandelt. Das Filtrat dampft man in einem Becherglase zur Trockne, behandelt den Rückstand zur Zerstörung des NH_4Cl wiederholt mit HNO_3 und zum Schluß mit HCl, löst den vom Säureüberschuß befreiten Rückstand in h. W., gibt 1—2 g Ammoniumoxalat hinzu und erhitzt 4—6 Stdn. im Luftbade auf 60°. Man filtriert das Au ab, wäscht es mit H_2SO_4 -haltigem, später mit HCl-haltigem W. aus, trocknet und verascht. Das Filtrat des Gold-Nd. neutralisiert man mit NH_3 ; in der schwach sauren Lsg. fällt man das Pd wie angegeben durch Dimethylglyoxim.

Best. des Rh und Cu; Spuren von Pt und Ir. Das Filtrat vom Gold- und Palladium-Nd., welches Rh, Cu, Fe, sowie Spuren von Pt und Ir enthält, versetzt man mit 50 g gekörntem Zn und 50 ccm konz. HCl, wodurch die erwähnten Metalle mit Ausnahme des Fe zu Metallschwarz reduziert werden. Nachdem die Reduktion beendet ist, und die Fl. sich geklärt hat, filtriert man das Metallschwarz unter Vermeidung von Oxydation ab, spült die Zinkkörner mit einigen Tropfen verd. HCl und sd. W. nach und wäscht das Filter bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion. Man trocknet das Filter, verascht es und glüht das Metallschwarz 2—3 Stdn. im Teclubrenner, wodurch das Rh für HNO_3 unangreifbar wird. Das fein pulverisierte Metallschwarz behandelt man mit verd. HNO_3 (1 + 1) 2 Stdn. auf dem Wasserbade, filtriert und wäscht aus. Auf dem Filter bleiben Rh mit den Spuren von Pt und Ir zurück, während in dem Filtrat Cu, häufig auch Spuren von Rh enthalten sind. Um das Cu zu bestimmen, dampft man das Filtrat

zur Trockne und verwandelt den Rückstand in Chlorid. Man löst das Chlorid in W., neutralisiert die Lsg., versetzt sie mit einem Überschuß an SO_2 und tropfenweise mit KCNS , solange sich noch ein Nd. von $\text{Cu}_2(\text{CNS})_2$ bildet. Nach einigen Stunden filtriert man den Nd. ab, wäscht ihn mit k. W., trocknet bei 110° und wägt. Um in dem Filtrat des Kupfer-Nd. Rh nachweisen zu können, dampft man dieses zur Trockne, versetzt es zur Zerstörung der Rhodanverbb. vorsichtig mit HNO_3 und darauf mit HCl . Eventuell vorhandenes Rh filtriert man ab, versacht es und gibt es zur Hauptmenge des Metalles (s. o.). Die Gesamtmenge an Rh zerreibt man zusammen mit KHSO_4 zu einem feinen Pulver und schm. das Gemisch vorsichtig in einem Pt-Tiegel, wodurch das Rh in l. Sulfat verwandelt wird, während das Pt unverändert bleibt, und das Ir kaum oxydiert wird. Den Platintiegel gibt man in eine Porzellanschale, setzt 10–15 ccm konz. HCl und eine genügende Menge W. hinzu, um bei Wasserbadtemp. das gesamte Rhodiumsulfat und den Überschuß an Alkalipyrosulfat zu lösen. Ein metallischer Rückstand besteht aus Pt und Ir. Die das Rhodiumsulfat enthaltende Lsg. behandelt man mit Zn und filtriert das zu Metall reduzierte Rh ab. Letzteres kann noch ZnO enthalten; man behandelt zur Entfernung desselben das geglühte Metall mit verd. HCl , wäscht aus, trocknet und glüht von neuem im H-Strom.

Best. des Fe in Ggw. von Zn. Das Filtrat des Metallschwarz enthält das Fe in Ggw. von Zn. Man füllt das Filtrat auf 2 l auf, entnimmt der Fl. ein bestimmtes Volumen (500 ccm), oxydiert das Fe in der Hitze durch HNO_3 , neutralisiert mit Ammoniumcarbonat, säuert durch einige Tropfen S. wieder an, versetzt die sd. Fl. mit 2–3 g Na-Acetat, löscht nach einigen Sekunden die Flamme, läßt das basische Ferriacetat absetzen, dekantiert die klare Fl., wäscht den Rückstand mit sd., etwas Na-Acetat enthaltendem W. aus, löst ihn wieder in verd. HCl und fällt das Fe von neuem als basisches Ferriacetat aus. Schließlich löst man das Ferriacetat wiederum in verd. HCl , fällt es durch NH_3 , glüht und wägt.

Die vom Vf. u. anderen Schülern DUPARCS an Platinerzen aus verschiedenen Gegenden des Urals nach der obigen Methode ausgeführten Analysen lieferten nachstehende Mittelwerte. Die Trennung des Pt und Ir durch verd. Königswasser ist noch keine vollkommene.

	Taguil	Iss	Omoutnaya	Kitlim	Iow	Kamenoutchka
Os	1,44	4,47	10,88	0,79	20,13	4,98
Pt	77,55	85,10	77,61	83,50	60,53	82,46
Ir	2,56	1,38	6,39	2,74	6,72	1,79
Rh	0,52	0,30	0,43	0,62	0,74	0,69
Pd	0,26	0,30	0,32	0,28	0,19	0,18
Cu	3,27	0,63	1,95	1,14	0,52	0,54
Fe	14,46	7,86	2,60	11,05	11,38	9,49

(Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 40. 22–38. 15/7. Genf.)

DÜSTERBEHN.

W. Steinfels, *Zur Bestimmung des Glycerins*. Die Variante des Vfs. der HEHNERSchen Bichromatmethode (vgl. Seifensieder-Ztg. 41. 1257; C. 1915. I. 68 u. frühere Arbeiten des Vfs.) wird in ihrer heutigen Gestaltung zusammenhängend beschrieben. (Seifensieder-Ztg. 42. 721–23. 25/8.)

SCHÖNFELD.

J. Boes und H. Weyland, *Die Bestimmung des Formaldehyds in Gegenwart von Aceton beim Christianschen Desinfektionsverfahren*. Bei Ggw. von Aceton läßt sich Formalin nach dem von H. SCHIFF (Chem.-Ztg. 14. 14) angegebenen Verf. bestimmen. Vf. versetzen eine abgemessene Menge Formaldehydlsg. mit gegen

Lackmus neutralisierter überschüssiger NH_4Cl -Lsg., fügen als Indicator Lackmuslg. und dann überschüssige Normalnatronlauge hinzu. Nach einstündigem Stehen des verschlossenen Kölbchens wird mit Normalsäure zurücktitriert. Die Rk. verläuft nach der Formel: $4\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NaOH} = \text{N}_4(\text{CH}_2)_6 + 4\text{NaCl} + 10\text{H}_2\text{O}$. (Hygien. Rdsch. 25. 657—63. 15/9.) BORINSKI.

Franz Erban, *Beiträge zur Frage der Bestimmung der Ricinussäure in Ölpräparaten* (vgl. Seifenfabrikant 35. 45; C. 1915. I. 1091). Ausführliche Angaben über die Analyse (nach der Methode des Vfs.) eines durch mittlere Sulfurierung gewonnenen Türkischrotöles. Das Öl wurde hergestellt durch Behandeln von 50 g Ricinusöl mit 12,5 g konz. H_2SO_4 bei 30—35°. Die neutralisierte Rotöllsg. hat auf Grund der Analyseergebnisse folgende Zus.:

50 ccm der auf 250 ccm verd. Lsg. enthalten:		
0,1365 g	H_2SO_4 . . .	1,339 Mol. H_2SO_4 } als Sulfat
0,1560 g	KOH . . .	2,786 „ }
<hr/>		
1,7964 g	Ricinusöl . .	1,925 „ Neutralfett
{ 1,0510 g	Diglycerid . .	1,61 „ Diglycerid
{ 0,1578 g	H_2SO_4 . . .	1,61 „ einseitig gebunden
{ 0,0902 g	KOH . . .	1,61 „ an H_2SO_4 gebunden
{ 0,4256 g	KOH . . .	7,6 „ an H_2SO_4 gebunden
{ 0,7448 g	H_2SO_4 . . .	7,6 „ einseitig gebunden
{ 4,3974 g	Diricinussäure	7,6 „ einseitig gebunden
{ 0,4256 g	KOH . . .	7,6 „ an Carboxyl gebunden
2,3864 g	Ricinussäure .	8 „ Monoricinussäure
0,4480 g	KOH . . .	8 „ an Carboxyl gebunden
<hr/>		
	0,6718 g KOH . .	12 „ an H_2SO_4 gebunden
0,8736	{ 0,4266 g „ . . .	7,6 „ zur Neutralisation der Diricinolsäure
Neutral	{ 0,4480 g „ . . .	8 „ zur Neutralisation der Ricinolsäure
<hr/>		
	0,3202 g KOH . . .	5,775 „ zur Verseifung des Neutralfettes
0,9261	{ 0,1803 g „ . . .	3,22 „ zur Verseifung des Diglycerids
	{ 0,4256 g „ . . .	7,60 „ zur Aufspaltung der Diricinolsäure

(Seifenfabrikant 35. 578—81. 7/7. 598—600. 14/7. Wien.)

SCHÖNFELD.

Alonzo Englebert Taylor und Florence Hulton, *Die Bestimmung des Nichtproteinstickstoffs und der Glucose im Fingerblut*. Zur Best. des Nichtprotein-N fängt man 0,2—0,5 g Blut in 10 ccm eines Gemisches von absol. A. + Ä. (3 : 1) auf und wägt; nach $\frac{1}{2}$ Stde. filtriert man in einen 25 ccm-Kolben, fügt etwas KHSO_4 hinzu, verjagt den A. und den Ä. durch Erhitzen, versetzt mit 1 ccm H_2SO_4 und 0,3—0,4 g KHSO_4 , erhitzt, bis der Inhalt des Kolbens farblos geworden ist, neutralisiert in einem 100 ccm-Kolben mit ca. 3 ccm 30%ig. NaOH, versetzt mit 5 ccm NESSLER-WINKLERScher Fl., füllt mit W. auf 100 ccm auf und vergleicht die Farbe im DUBOSCQschen Colorimeter mit der einer aus NH_4 -Sulfat bereiteten, 0,0002 g N enthaltenden Standardlg. — Die Best. der Glucose geschieht nach der BANGSchen mikrochemischen Methode; die Proteine werden durch Erhitzen des mit Blut durchfeuchteten Papiers im Heißluftofen auf 100° koaguliert. (Journ. of Biol. Chem. 22. 63—69. August. Philadelphia. University of Pennsylvania.) HENLE.

W. B. Bloor, *Eine Methode zur Bestimmung des „Lecithins“ in kleinen Mengen Blutes*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 17. 377; C. 1914. I. 1854.) Das Verf. besteht

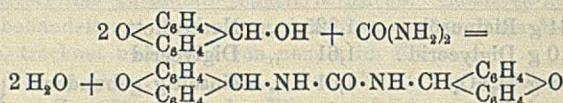
in der Hauptsache darin, daß man die im Blut oder Serum enthaltenen Phosphatide durch Behandlung mit w. A. + Ä. extrahiert, den Extrakt eindampft, mit HNO_3 u. H_2SO_4 oxydiert, das Reaktionsprod. in W. löst, in schwach alkal. Lsg. bei Ggw. von NH_4 -Salz mit AgNO_3 fällt und die Menge des gebildeten Nd. im Nephelometer bestimmt. (Journ. of Biol. Chem. 22. 133—44. August. Boston. HARVARD Medical School.)

HENLE.

G. Knigge, *Cottonöl und Cottonstearin*. Bericht über die Analysenergebnisse einer größeren Anzahl Cottonöl- und Cottonstearinproben. (Seifenfabrikant 35. 657. 4/8. Dresden.)

SCHÖNFELD.

L. Maestro, *Über die Bestimmung des Harnstoffs und der Extraktivstoffe des Harns mit der Xanthhydrolmethode*. Die von FOSSE (Bull. de pharm. 1914. 74) eingeführte Harnstoffbest. beruht auf der Bildung von unl. *Dixanthylharnstoff*, wenn man *Xanthydrol* mit Harnstoff in methylalkoh. Lösung zusammenbringt. Nach



dem vom Vf. modifizierten Verf. werden 5 cem einer 6%ig. Xanthydrol-Eisessiglg. in 5 Portionen in einem Zeitraum von ca. 50 Minuten in eine Lsg. von 1 cem Harn, 9 cem W. und 20 cem Eg. eingetragen. Man filtriert nach 1 Stde. den ausgeschiedenen Dixanthylharnstoff, wäscht mit CH_3OH und multipliziert mit 142,857, wobei man den im Liter Harn enthaltenen Harnstoff erhält. Im Filtrat der Xanthydrolfällung lassen sich die Extraktivstoffe nach der Methode des Vfs. (Sperimentale 18. [1904]) bestimmen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 19. 572—76. 15/6. Florenz. Lab. di materia medica.)

GUGGENHEIM.

Grover Tracy und William H. Welker, *Die Verwendung von Aluminiumhydroxyd zur Entfernung von Eiweiß bei Bestimmung der Stickstoffverteilung im Harn*. Zur Entfernung des Eiweißes aus eiweißhaltigem Harn, der auf seinen Gehalt an NH_3 , Harnstoff, Harnsäure, Purinbasen und Kreatinin untersucht werden soll, empfiehlt sich der Zusatz von $\text{Al}(\text{OH})_3$, welches in der Weise bereitet wird, daß man eine 1%ig. Alaunlg. bei Zimmertemp. mit einem geringen Überschuß einer 1%ig. NH_3 -Lsg. versetzt und dekantiert. (Journ. of Biol. Chem. 22. 55—57. August. Chicago. University of Illinois.)

HENLE.

Alessandro Baldoni, *Bedeutung der Strophanthinreaktion, welche bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Strophanthussamen erhalten wird*. Frische Strophanthussamen (St. Kombé) geben mit konz. H_2SO_4 eine schöne Grünfärbung, längere Zeit aufbewahrt jedoch nicht. Konz. u. 90%ig. H_2SO_4 bewirkt nur in wenigen Fällen positive Rk., 70- und 80%ig. jedoch auch in den Fällen, bei denen die konz. S. keine Färbung bewirkt hatte. Ist die H_2SO_4 weniger als 50%ig, so bleibt die Rk. stets negativ. Die Rk. ist einwandfreier, wenn sie im isolierten Endosperm erfolgt. Setzt man die Samen der Wrkg. des Lichtes und der Sonne aus, so wird die Rk. bedeutend abgeschwächt, u. zwar im Embryo mehr als im Endosperm. Mit PAe. wird die Farbrk. gebende Substanz des Samens nicht extrahiert, wohl aber teilweise mit Ä. und 95%ig. A. Über die Ursachen des Verschwindens der Rk. beim Aufbewahren konnten keine näheren Anhaltspunkte gewonnen werden. Die Rk. ist an sich nicht imstande, festzustellen, ob der Samen oder das Strophanthin von St. Kombé herrührt oder von Hispidus, sie ist jedoch ein wertvolles Kriterium

bei Zuziehung der anderen Rkk. (Arch. d. Pharmacol. experim. 19. 511—28. 1/6. 534—64. 15/6. Rom. Inst. f. experim. Pharmacol. Univ.) GUGGENHEIM.

R. Kobert, *Über den biologischen Nachweis und die Bewertung von Gerbstoffen*. Vf. verweist zunächst auf das Naphtholgerbverf. (WEINSCHENK, DRP. 184449; C. 1907. II. 960), das sich besonders zur Herst. brauner und schwarzer Oberleder eignet und bei dem gegenwärtigen hohen Preisstand der Gerbmittel Bedeutung gewinnt, und auf das vegetabilische Gerbmittel Chromalin der Firma Dr. G. EBERLE & Co. in Stuttgart; dieses erweist sich bei der biologischen Prüfung nach früher (Collegium 1915. 108; C. 1915. I. 1185) angegebener Technik als ein dem Neradol noch etwas überlegenes Mittel.

Weiterhin geht Vf. über zu der vergleichenden biologischen Bewertung einer größeren Anzahl adstringierender Drogen nach der früher (l. c.) angegebenen Technik. Für gewöhnlich wurde die Probe mit Hammelblutkörperchen als ausschlaggebend angesehen. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Es hat sich gezeigt, daß alle gerbstoffhaltigen Drogen, die geprüft wurden, sich mit Hilfe dieses Verf. mühelos bewerten ließen, u. daß nach Überzeugung Vfs. dieses Verf. geeignet ist, die in gerbtechnischen Laboratorien üblichen Verff. zu ergänzen und zu unterstützen. (Collegium 1915. 321—31. 4/9. [20/8.] Rostock.) RÜHLE.

J. M. Kolthoff, *Solutio chloreti ferrici*. (Vgl. ROMIJN, S. 52.) Vf. verfährt zur Best. der freien S. folgendermaßen: Man versetzt 2 ccm $FeCl_3$ -Lsg. mit einigen ccm W., gibt eine Spur $CuCl_2$ und so viel $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat hinzu, bis keine Violettfärbung wahrnehmbar ist; die Fl. ist dann bei sublimiertem $FeCl_3$ farblos. Nach Zugabe von 2 Tropfen Dimethylamidobenzol titriert man mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge auf Gelbgrün. Sublimiertes $FeCl_3$ liefert bei dieser Behandlung eine neutrale Lösung. Die untersuchten Handelslsgg. reagierten sauer. Ggw. von Oxychlorid gibt sich dadurch zu erkennen, daß die Fl., nach Behandlung mit Thiosulfat nicht farblos, sondern gelb und nach einigen Minuten trüb wird. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 1146—48. 14/8. [15/3.] Utrecht. Pharm. Lab. d. Univ.) SCHÖNFELD.

N. W. Janney und **F. A. Gsonka**, *Quantitative Bestimmung des Gesamtproteins und der Nichtproteinkörper des Muskels*. Die frische Muskelsubstanz wird von allem sichtbaren Fett und Bindegewebe befreit und gründlich zerkleinert; alsdann wägt man ca. 10 g ab, versetzt mit 100 ccm W. und 5 ccm 10%ig. NaCl-Lsg., erhitzt auf 90°, dekantiert und extrahiert den Nd. nochmals mit h. W. und sodann sukzessive mit 95%ig. A., absol. A. u. Ä. Der nach beendeter Extraktion zurückbleibende Nd. besteht aus den Proteinen; er wird bei 110° getrocknet u. gewogen. Der Gehalt an Nichtproteinsubstanzen ergibt sich durch Abziehen des Gewichts der Proteine von dem der im frischen Muskel enthaltenen Trockensubstanz. (Journ. of Biol. Chem. 22. 195—201. August. New York. Montefiore Home.) HENLE.

E. Gorter und **A. Ten Bokkel Huinink**, *Die Kontrolle eines Antityphusimpfstoffs*. 6 Meerschweinchen, die mit einer 100—1000 Millionen Keime für je 1 kg enthaltenden Menge des Impfstoffs einmal subcutan geimpft sind, u. 6 ungeimpfte Tiere werden 1 Monat nach der Impfung mit je der fünffachen minimal tödlichen Dosis einer virulenten Typhuskultur, deren Virulenz tags zuvor ermittelt wurde, intraperitoneal infiziert. Die geimpften Tiere müssen im Gegensatz zu den anderen gesund bleiben. (Folia microbiologica. Holländ. Beiträge zur ges. Mikrobiologie 4. Heft 1. August. Sep. v. Vff. 5 Seiten. Leyden. Lab. der Professoren NOLEN und DE JONG.) SPIEGEL.

O. Wissing, *Zur Meiostagminreaktion bei bösartigen Geschwülsten*. Es werden die Ergebnisse einer Anzahl von Unterss. mit Hilfe der Meiostagminreaktion mitgeteilt und einige Abänderungen, die sich bei der Ausführung derselben bewährt haben, empfohlen. (Berl. klin. Wchschr. 52. 998—1001. 20/9. Kopenhagen. Statens Seruminstitut.)

BORINSKI.

Technische Chemie.

M. O. Forster, *Forschung und chemische Industrie*. Vf. bespricht die Notwendigkeit der Verbindung chemischer Forschung mit chemischer industrieller Arbeit und die Wege, die dazu führen. An Hand der in England zurzeit bestehenden unzulänglichen u. schädigenden Verhältnisse auf diesem Gebiete werden Abänderungsvorschläge gemacht, welche die für die englische chemische Industrie bestehende Gefahr bannen sollen, vollkommen in den Hintergrund treten zu müssen gegen die chemische Industrie des Auslandes (vgl. nachf. Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 759—63. 31/7. [15/7.*])

RÜHLE.

Charles Carpenter, *Forschung in der Technologie*. Vf. verbreitet sich in gleichem Sinne wie FORSTER (vgl. vorst. Ref.) nur in allgemeinerer Weise über die Notwendigkeit der Berücksichtigung der wissenschaftlichen Forschung im allgemeinen bei technologischer Betätigung; diese kann auf die Dauer nur Erfolg haben, wenn sie mit jener ständig in Fühlung bleibt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 763—65. 31/7. [15/7.*])

RÜHLE.

H. Schjerning, *Über die Eiweißsubstanzen der Gerste, im Korne selbst und während der Brauprozesse*. Dritter Teil. *Umwandlung während des Maischens, Verkochens der Würze und Gärens*. (Teil I: C. 1910. I. 1761.) Die Resultate dieser ausführlichen Unters., deren Einzelheiten in den analytischen Methoden, Experimenten und Belegen (Tabellen, Kurven) im Original eingesehen werden müssen, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: 1. Die Umwandlung der Eiweißstoffe tritt hauptsächlich während des Keimprozesses ein und nimmt annähernd proportional mit der Dauer desselben zu. Die wichtigsten Einflüsse auf die Umwandlung der Kohlenhydrate und Mineralbestandteile machen sich während der Maischprozesse geltend, dessen optimale Temp. bei 70° liegt. — 2. Wenn die Eiweißumwandlung (namentlich die Albuminumwandlung) während des Keimens nicht zum Abschluß gelangt, kann diese beim Maischen nicht nachgeholt werden. — 3. Die Geschwindigkeit und Leichtigkeit der Proteinumwandlung der Gerste beim Keimen ist in keiner Weise dem Gesamtgehalt an N der trocknen Gerstesubstanz umgekehrt proportional. — 4. Die Geeignetheit einer Gerste für Mälzzwecke hängt nicht allein von ihrer Lebenskraft und ihrem Verhalten während des Darrens ab, sondern auch von der Zeit, die nötig ist, um die Proteinumwandlung während des Keimens zum Abschluß zu bringen. — 5. Die Konz. des [H] ist durch die Darr-, Keim- und Maischprozesse selbst unbeeinflusst. — 6. Die Messung der Zahlenwerte der verschiedenen Eiweißumwandlungsprozesse durch die Ausfällungsmethode des Vf. und die Messung des Betrages der Peptidspaltung durch die Formoltitration ergänzen einander, doch können sie einander nicht ersetzen. Die Umwandlung der Proteine ist gekennzeichnet durch die Proteolyse bis zur Bildung der höchst komplexen Amino-Amidprodukte, während die Peptidspaltung gerade durch den Abbau der höher komplexen zu den niederen Amino-Amidverbindungen gekennzeichnet ist.

Die Faktoren des Maischens. Feinheitsgrad des Malzschrotens. Die Extraktausbeute nimmt beträchtlich mit der Menge der löslichen Stickstoffsub-

stanzen, nur sehr wenig mit abnehmendem Feinheitsgrad des Malzes ab. Das Verhältnis von Extrakt zu l. N unterliegt keiner nennenswerten Veränderung — Konzentration der Maische. Diese ist von merklichem Einfluß auf die quantitative Zus. des Extraktes, da das Maximum der Extraktbildung (Umwandlung der Kohlenhydrate) ungefähr bei einer Konz. von 1 Tl. Malz auf 6 Tle. W. liegt und das der Bildung von ll. Stickstoffverbindungen bei 1 Tl. Malz auf 2 Tle. W. Die Auflösung der Proteide nimmt ziemlich grade mit der Konz. der Maische ab, während die Albuminumwandlung, die peptische und tryptische Einw. etwas stärker abnehmen. Der Albuminumwandlungsprozeß wird am meisten durch die Konz. der Maische beeinflußt. Der Grad der Klarheit der Würze und die Abläuterzeit nehmen mit Abnahme der Maischkonzentration ebenfalls ab. — Maischtemperatur. Die Tryptase erreicht ihre optimale Wirkung in einem Punkte, der ebenso scharf bestimmbar ist wie der der Peptase. Nicht nur die quantitative Seite, sondern auch die qualitative der Proteolyse wird durch die Maischtemperatur beeinflußt. Dagegen ist diese ohne Einfluß auf das Freiwerden von NH_3 , noch wird dadurch die [H]-Konz. beeinflußt. Die Wirksamkeit der Peroxydasen nimmt von 10 zu 20° zu, um beim Überschreiten letzterer Temperatur sofort zu fallen. Bei 30° hört ihre Wrkg. auf. Die Katalasen haben das Maximum ihrer Wirksamkeit ebenfalls bei 10°, werden aber erst bei Temp. von 45° und darüber geschwächt. — Dauer des Anfangsmaischens. Nach 30 minutigem Maischen bei 45° sind beinahe alle Eiweißumwandlungsprozesse im Maximum. — Dauer des Verkochens. Beim direkten Kochen der Maische wird die Albuminumwandlung dadurch im umgekehrten Sinne beeinflußt, daß eine Koagulation des Albumins eintritt, auch wird die Fähigkeit zur Klärung herabgesetzt. — Einfluß der Salze. Der Salzgehalt als solcher ist ohne wesentlichen Einfluß, dagegen beeinflußt die [H]-Konz. in direkter Proportionalität die Umwandlung der Kohlenhydrate und des Eiweißes. Das Maximum liegt bei oberhalb von $0,122 \times 10^{-5}$, das Minimum unterhalb von $0,122 \times 10^{-6}$. Äquivalente Teile verschiedener Anionen sind nur die Kohlenhydratumwandlung von geringem Einfluß, das SO_4 -Ion wirkt energischer als das Cl-Anion. Die Kationen untereinander verhalten sich gleich. Die Schwankungen der [H]-Konz. werden durch die Einw. der Salze auf die Phosphate im Malz hervorgerufen.

Die Faktoren des Würzekochens. Dauer des Kochens. Bei längerem Kochen steigt die Acidität. Nach 3—4 Stdn. ist die Klärungsfähigkeit in ihrem Optimum. Der tryptische Abbau und das Entweichen von NH_3 nehmen während des Kochens zu, wie auch die tryptische Umwandlung stärker ist als die peptische. Der Hopfen fällt wechselnde Mengen von peptischen Abbauprod. und befördert die Albuminumwandlung. — Menge des Hopfens. Spezifische Wirkung. Die [H]-Konz. nimmt mit dem Hopfen zu, dagegen nimmt die Klärungsfähigkeit ab. Während des Kochens mit geringen Mengen Hopfen nimmt der Gehalt an totalem N in der Würze als auch an N in Form von peptischen Abbauprod. ab. Bei größerer Hopfenmenge nimmt der N-Gehalt wieder zu; das Gleichgewicht liegt bei 2 g Hopfen auf 300 ccm ungehopfter Würze. Der Gehalt an tryptischen Abbauprod. nimmt proportional dem Hopfengehalt zu. — Einfluß des Hopfens auf die Subst. in der Würze. Der Hopfen nimmt in etwas stärkerem Maße Extraktivstoffe aus der Würze auf als umgekehrt. — Einfluß der Temp. Das Optimum der meisten Prozesse beim Würzekochen liegt bei 101°. Nur die Albuminumwandlung muß unter dieser Temp. verlaufen, am besten bei 78°. — Konz. der Würze. Die Albuminumwandlung und die Klärungsfähigkeit steigen mit fallender Konz. der Würze.

Primäre Gärung. Die Umwandlungen der N-haltigen organ. Substanz während des Gärens sind folgende: Koagulation, Kondensation, peptischer und trypti-

scher Abbau, In-Freiheit-setzen von NH_3 aus Amino-Amidsubstanzen, Assimilation des NH_3 durch die Zelle zu organ. Verbb., Peptidspaltung. Bei diesen Verss. wurden folgende Organismen benutzt: *Saccharomyces Carlsbergensis*, *Sacch. Pastorianus I*, *Sacch. apiculatus*, *Torula B* und *Monilia candida*. Die Vitalität dieser Organismen wird durch [H]-Konz. über $0,357 \times 10^{-4}$ schwer geschädigt. Mit fortschreitender Gärung nimmt die Acidität zu. Die Verss. des Vf. beweisen in gewissem Maße die Richtigkeit der PASTEURSchen Gärungstheorie. Die verschiedenen Organismen greifen offenbar verschiedene Bindungen der organischen Nährsubstanzen an. Bei Abwesenheit verwertbarer N-haltiger Stoffe findet dennoch ein Wachstum der Organismen statt, nur enthalten dann die neugebildeten Zellen ein praktisch N-freies Protoplasma, sie können keine alkohol. Gärung veranlassen und sind frei von Zymase.

Sekundäre Gärung. Der Einfluß der sekundären Gärung auf die Zus. des Bieres ist gering. Der Gehalt an Alkohol und die Acidität nimmt anfangs zu, später tritt merkliche Esterbildung ein. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 9. [4] 237—396. 1913. [Okt. 1912.]) FRANK.

H. Schjerning, *Über die Eiweißstoffe der Gerste, des Kornes und während des Brauprozesses*. Zusammenfassender Bericht über die Arbeiten des Vf. über dieses Thema, vgl. auch vorstehendes Referat. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 11. 45—105; Wehschr. f. Brauerei 32. 41—43. 57—62. 86—88. 95—99. 103—106. 111 bis 114. 121—123.) FRANK.

H. Wüstenfeld, *Versuche über die Gewinnung von Alkoholesig aus Rohrzuckerlösungen*. Es wurde versucht, Spiritus, bezw. alkoh. Maischen in der Essigfabrik aus Rohzuckerlsgg. herzustellen. Ohne Nährstoffzusatz war nur eine teilweise Rohzuckervergärung möglich. Bei Zusatz von Nährsalzen, Malzkeimen u. Trockenhefe wurde gute Vergärung erzielt. Der mit Hefeextrakt hergestellte *Rohzuckeressig* war in der Qualität unbefriedigend; die unter Verwendung von Malzkeimen und Trockenhefe gewonnenen Essige zeigten normalen und reinen Geschmack und Geruch. (Dtsch. Essigind. 19. 205—7. 20/8.) SCHÖNFELD.

G. Knigge, *Knochenfett*. Angaben über die Gewinnung, Unters. u. Raffination der Knochenfette. (Seifenfabrikant 35. 694—95. 18/8. Dresden.) SCHÖNFELD.

J. Marcusson, *Die Veredelung des Wollfettes*. Nach einer Besprechung der Verff. zur Verarbeitung des Wollfettes berichtet Vf. über die Zus. der durch Dest. mit überhitztem Dampf aus Wollfett gewonnenen Prodd. — *Wollfettöle*; diese werden aus dem destillierten Wollfett durch Abpressen der festen Bestandteile gewonnen. Die unverseifbaren Anteile der Wollfettöle sind ölig und bestehen zum größten Teil aus ungesättigten KW-stoffen (JZ. 51—79, D.¹⁵ 0,900—0,917). Aus einer Probe wurden 9% festes Paraffin abgeschieden. Die KW-stoffe zeigen die LIEBERMANNsche Cholesterinrk. und die HAGER-SALKOWSKISCHE Rk.; $\alpha_D = 18-28^\circ$ in 4%ig. Bzl.-Lsg.; sie sind ll. im doppelten Raumteil sd. Essigsäureanhydrids, beim Erkalten scheiden sie sich völlig aus; unzers. destillierbar im Vakuum; die Destillate zeigen mit steigendem Kp. erhöhtes Drehungsvermögen, während die JZ. sich nicht wesentlich ändert. Die unverseifbaren Anteile sind frei von Cholesterin. Auf Glasplatten ausgebreitet, zeigen die KW-stoffe starkes, an Harzöle erinnerndes Eintrocknungsvermögen und nehmen leicht O auf. Bei 120° tritt unter Einw. von Luft Polymerisation u. Oxydation ein, unter B. von dickflüssigen Prodd. Die SS. (verseifbare Anteile) der Wollfettöle lassen sich, im Gegensatz zu den SS. des rohen Wollfettes, nach SPITZ und HÖNIG vom Unverseifbaren scheiden.

Die aus einer Probe dargestellten SS. enthielten nur wenige % nach VARRENTRAPP abscheidbarer, fester SS.; D.¹⁵ 0,913, JZ. 52,7, VZ. 208,5; Mol.-Gew. ca. 269,1; l. in niedrig sd. Bzn. bis auf Spuren. Sie scheinen neben Ölsäure noch fl. gesättigte Fettsäuren von niedrigem Mol.-Gew. zu enthalten. Bezüglich der Prüfung der Wollfettöleine auf Mineralöl, Harzöl und Harz sei auf das Original verwiesen. — Das salbenartige Wollfettdestillat, erhalten durch Krystallisierenlassen der bei 300—310° übergehenden Anteile und Ablaufenlassen des Oleins enthält 16—33% Unverseifbares; der Rest besteht aus freien Fettsäuren; E. unter 45°. Das Unverseifbare zeigt etwas höheren Paraffingehalt, als das Unverseifbare der Wollfettöleine; $\alpha_D = +20$ bis $+12,5^\circ$, JZ. 60—74. Die freien Fettsäuren enthalten 41—59,7% feste und 18,6—25,4% fl. SS. F. der festen SS. 44—47°, Mol.-Gew. 258—267, JZ. 9,9—15,1. JZ. der fl. SS. 43—48, Mol.-Gew. 270—302 (vgl. Tabellen im Original). — Festes Wollfettdestillat, Wollfettstearin, F. über 45°, enthält wechselnde Mengen öligiger, mit paraffinartigen Ausscheidungen durchsetzter unverseifbarer Anteile und überwiegend feste Fettsäuren (s. Tabellen). Unverseifbares: JZ. 47; $\alpha_D = 23,6$ —30,5°. Fettsäuren: F. 60—67°, JZ. ca. 10; Mol.-Gew. 320—380; es ist also auf SS. mit 20—26 C-Atomen zu schließen. — Aus der Unters. geht hervor, daß bei der Dest. des Wollfettes die Fettsäuren und Alkohole eine tiefgreifende Zers. erleiden; letztere werden fast völlig in KW-stoffe übergeführt. (Seifenfabrikant 35. 693—94. 18/8. 714—16. 25/8.) SCHÖNFELD.

Harold Hollings und John William Cobb, *Eine thermische Untersuchung der Verkokung*. Die Dest. der Kohle wird allgemein für einen exothermischen Vorgang gehalten; die nähere Unters. zeigt aber, daß bei verschiedenen Temp. ganz bestimmte exothermische u. endothermische Rkk. eintreten, die sich in ihren Wärmewrkgg. mehr oder weniger aufheben. Zur Durchführung der Verss. wurden eine Kohle und ein thermisch als indifferent anzusehender Koks unter gleichen Bedingungen im N-Strom erhitzt; durch ein Thermolement wurde festgestellt, in welchem Maße die Temp. der Kohle in den verschiedenen Stufen der Verkokung höher oder niedriger war als die des Koks. Über 400° zeigte Cellulose eine bei 345° beginnende, stark exothermische Rk., die bei mit H₂SO₄ entwässerter Cellulose und Lignit sehr viel schwächer ist u. bei den Kohlen fehlt; diese Rk. hängt vermutlich mit der Abspaltung von Hydroxylgruppen und darauffolgender Molekular-kondensation zusammen. Zwischen 400 und 600° treten charakteristische Unterschiede bei den Kohlenarten auf; Öle, ungesättigte KW-stoffe, höhere Paraffine und O-haltige Stoffe entstehen in verschiedener Art u. Menge bei entsprechenden Wärmeerscheinungen. In dem Bereich von 600—800° zeigen alle Kohlen exothermisches Verhalten bei gleichzeitiger Entw. von CH₄, welche die wichtigste exothermische Rk. während der Verkokung zu sein scheint. Oberhalb 800° entsteht hauptsächlich H in thermisch neutraler oder schwach endothermischer Rk. Da die Wärmeerscheinungen an Kohleextrakten (CLARKE, WHEELER, Journ. Chem. Soc. London 103. 1704; C. 1913. II. 1901) zusammengenommen ein anderes Ergebnis liefern als die Kohle selbst, muß man annehmen, daß bei langer Extraktion der Kohle mit Pyridin chemische Veränderungen eintreten. Wärmeerscheinungen bei tiefen Temp. sind nur an Cellulose und Kohlen mit hohem O-Gehalt, bei hohen Temp. besonders an Anthrazit u. Kohlen mit kleinem O-Gehalt zu beobachten. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1106—15. Juli. [17/5.] Leeds. Univ.) FRANZ.

J. P. Wibaut, *Die Chemie der Steinkohlen*. Bericht über die Steinkohlenforschung. (Chemisch Weekblad 12. 758—65. 28/8. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

W. Fahrion, *Zur Theorie der Lederbildung*. (Vgl. Vf., Collegium 1914. 707; C. 1915. I. 226.) Vf. bespricht kritisch die Theorien von SOMMERHOFF (Collegium

1915. 26; C. 1915. I. 641) u. von MOELLER (S. 505). Erstere ist für die Sämischgerbung nicht geeignet u. hat mutmaßlich auch für die übrigen Gerbarten wenig Aussicht; letztere ist für Vf. unannehmbar, wenn sie auch im einzelnen viel Beachtenswertes enthält. (Collegium 1915. 332—35. 4/9. [25/8.]) RÜHLE.

Patente.

Kl. 12c. Nr. 287586 vom 4/1. 1914. [14/10. 1915].

Max Mitreiter, Wathlingen b. Celle, *Verfahren und Vorrichtung zum Kühlen heißer, gesättigter Lösungen*. Es werden die an den gekühlten Flächen aus der Lsg. ausgeschiedenen Krystalle von den Kühlflächen entfernt und in der zu kühlenden Lsg. schwimmend erhalten. Dadurch wird bezweckt, die Krystalle weiter in der Lsg. wachsen zu lassen, die Kühlflächen zum Niederschlagen neuer Krystalle rein zu erhalten und dadurch ein ununterbrochenes Kühlen der gesättigten Lsg. herbeizuführen. Die gebildeten Krystalle werden hierbei ständig ausgetragen. Das Verf. wird vorteilhaft so ausgeführt, daß in Stromrichtung der heißen Lsg. über die gekühlten Flächen kratzende, bzw. schabende Organe bewegt werden, durch die die ausgeschiedenen Krystalle von dem Boden der Kühlflächen entfernt und in die abzukühlende Lsg. wieder hineinbefördert und dort im schwimmenden Zustande erhalten, gleichzeitig aber auch so bewegt werden, daß die Krystalle sich noch weiter vergrößern. Hierbei werden durch diese Organe die Krystalle, nachdem sie genügend gewachsen sind, befördert und von der abgekühlten Fl. abgetrennt. Dabei erfolgt die Bewegung der schabenden Organe in der Stromrichtung der abzukühlenden Lsg., aber es wird den schabenden Organen eine geringere Geschwindigkeit gegeben, so daß die von den Krystallen befreiten Stellen der Kühlflächen immer von neuer Lsg. beschickt werden.

Kl. 12k. Nr. 287958 vom 22/8. 1914. [13/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 286666; C. 1915. II. 638.)

Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg, *Vorrichtung zum Arbeiten mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasgemischen unter Druck und erhöhter Temperatur, insbesondere zur katalytischen Herstellung von Ammoniak aus seinen Elementen*, dadurch gekennzeichnet, daß das innere, gegen chemische Einw. und Diffusion von Wasserstoff widerstandsfähige Gefäß aus Silber besteht. Bei einem 14-tägigen ununterbrochenen Dauerversuch mit einem Stickstoff-Wasserstoffgemisch von 150 Atm. Gesamtdruck und mit 85% Wasserstoffgehalt aus einem Eisenrohr mit silberner Auskleidung waren keine Verluste an Wasserstoff nachzuweisen.

Kl. 12o. Nr. 287649 vom 21/12. 1913. [29/9. 1915].

Richard Müller und **Deutsche Celluloid-Fabrik**, Eilenburg-Leipzig, *Verfahren zur Herstellung von Anhydriden organischer Säuren oder deren Gemischen mit den entsprechenden Säuren*. Aus den trockenen Salzen organischer SS., wie beispielsweise Natrium- oder Calciumacetat, können organische Säureanhydride in beinahe theoretischer Ausbeute gewonnen werden, indem man über diese Salze die Dämpfe von *Salpetersäureanhydrid*, das beispielsweise aus Phosphorpentoxyd und Salpetersäure gewonnen wird, leitet, oder indem man Gemische von *Stickoxyden* und Luft oder Sauerstoff darüber führt. Die Stickoxyde können beispielsweise durch Erhitzen von rauchender Salpetersäure oder durch Zersetzen von Natrium-

nitrit durch eine Säure, wie Essigsäure, Schwefelsäure, oder durch Zersetzen von verd. Salpetersäure durch Metalle, wie Kupfer und Blei, oder durch Glühen von Nitraten, wie Bleinitrat, Bariumnitrat usw., erhalten werden. In jedem dieser Fälle werden die Dämpfe von dem Salz vollkommen und unter Erwärmung absorbiert und Säureanhydrid, bezw., wenn die Gase oder das Salz nicht vollkommen trocken waren, Gemische von Säureanhydrid mit S. gebildet, während das Salz quantitativ in Nitrat übergeführt wird. Aus dem so erhaltenen Gemisch von Nitrat und Säureanhydrid, bezw. Anhydrid und S. können die letzteren durch Erhitzen im Vakuum oder durch Extraktion in beinahe theoretischer Menge erhalten werden. Man kann auch die Sauerstoffverb. des Stickstoffs zusammen mit Luft oder Sauerstoff oder Salpetersäureanhydrid über die Aufschwemmungen oder Auflösungen der trockenen Salze der entsprechenden organischen SS. in nicht mit in Rk. tretenden Fl. leiten. Das Verf. eignet sich besonders zur Herst. von *Essigsäureanhydrid*.

Kl. 12o. Nr. 287660 vom 16/7. 1914. [29/9. 1915].

(Die Priorität der österreichischen Anm. vom 30/5. 1914 ist beansprucht.)

Georg Schicht A.-G. und Adolf Grün, Aussig a. d. Elbe, *Verfahren zur Hydratisierung ungesättigter organischer Säuren*, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze der SS. mit W. bei Ggw. geringer Mengen eines alkal. reagierenden Zusatzstoffes unter Druck erhitzt werden. — Beim Erhitzen von *Linolsäure* (Jodzahl 174,0) mit 40-gräd. Natronlauge auf 270—280° entsteht nach dem Ansäuern ein zähfl. Prod. von der SZ. 197,0, VZ. 200,3 und JZ. (WIJS) 83,8.

Kl. 12o. Nr. 287709 vom 24/12. 1911. [30/9. 1915].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul bei Dresden, *Verfahren zur Darstellung von Nitroprodukten der Phenylstibinsäure und ihrer Derivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man die *Phenylstibinsäure*, ihre Derivate und Substitutionsprodukte mit Salpetersäure behandelt. — *m-Nitrophenylstibinsäure*, $C_6H_4(NO_2)SbO(OH)_2$, bildet ein schwach gelbliches, voluminöses Pulver, verpufft beim Erhitzen, ist ll. in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe. — *m-Nitroacet-p-amidophenylstibinsäure*, $C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)(NO_2) \cdot SbO(OH)_2$, aus acet-p-amidophenylstibinsäurem Natrium, ist ein gelbbraunes Pulver, verpufft beim Erhitzen, ist ll. in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak. Die Prodd. sind Zwischenprodd. zur Herst. von Arzneistoffen.

Kl. 12o. Nr. 287741 vom 23/2. 1909. [30/9. 1915].

Severin Morgenstern, Charlottenburg, *Verfahren zur Gewinnung der aliphatischen und cyclischen Alkohole des Wollfettes in technisch reiner Form*, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu einem Höchstgehalt von 15% von Neutralfetten befreites *Wollfett* im Vakuum, eventuell unter Zuführung zweckmäßig überhitzten Wasserdampfes, destilliert wird.

Kl. 12o. Nr. 287796 vom 23/4. 1914. [2/10. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines Norcamphers und seiner Derivate*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Ketopinsäure* oder ihre Derivate in sauren Medien erhitzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Norcampher*, $C_9H_{14}O$, Kp_{13} 105°, aus *Ketopinsäure* durch Erhitzen mit Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Borsäure. Das *Semicarbazon*, $C_{10}H_{17}N_3O$, des *Norcamphers* kristallisiert aus verd. A. in glänzenden, weißen Blättern, F. 167° unter Zers. — Beim Erhitzen der *Ketopinsäure* mit Phosphorsäure auf 165—175° entsteht ein Nebenprod., Kp_{13} 39°.

Kl. 12. Nr. 287797 vom 17/1. 1914. [29/9. 1915].

Chemische und pharmazeutische Fabrik Georg Henning, Berlin, Verfahren zur Darstellung von wässrigen Lösungen der Silberosalze schwefelhaltiger Fettsäuren und ihrer Derivate. Diese Silberosalze vereinigen mit den adstringierenden, resorbierenden und entzündungswidrigen Eigenschaften der schwefelhaltigen Fettsäuren die baktericide Wrkg. des Silbers. Es gelingt, haltbare wss. Lsgg. herzustellen, indem man zunächst die freien schwefelhaltigen Fettsäuren in wss., schwach ammoniakhaltiger Lsg. mit der entsprechenden Menge Silberoxyd umsetzt. Statt zunächst die freien SS. herzustellen, kann man die wasserlöslichen Alkalisalze mit der entsprechenden Menge Silbernitrat füllen, die in W. unl. Silberosalze auswaschen und hierauf in ganz verd. wss. Ammoniak auflösen.

Kl. 12g. Nr. 287601 vom 30/1. 1914. [25/9. 1915].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Herstellung von Metallderivaten organischer Stickstoffverbindungen. Man kann Metallderivate aus organischen Stickstoffverb., die an Stickstoff gebundenen Wasserstoff enthalten (wie Aminen, Iminen, Aminosäuren, Amiden, Imiden), darstellen, wenn man diese Verb. mit *Magnesium* oder *Aluminium* oder Gemischen dieser Metalle, zweckmäßig in der Wärme, behandelt. Es wird hierbei der an Stickstoff gebundene Wasserstoff ganz oder teilweise durch Magnesium, bzw. Aluminium ersetzt, wobei je nach der Wahl der Arbeitsbedingungen verschiedene, meist äußerst reaktionsfähige Verb. entstehen. Man kann auch Lösungsmittel, z. B. KW-stoffe, wie Toluol oder Xylol, und Katalysatoren, wie z. B. Alkalimetalle und Alkalamide oder Schwermetalle, wie Kupfer, anwenden. Zweckmäßig wird in Abwesenheit von Sauerstoff oder sauerstoffabgebenden Körpern, gegebenenfalls, wenigstens zu Anfang, auch unter Zuführung indifferenten Gase, gearbeitet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Einw. von Aluminium und von Magnesium auf *Anilin*, α - und β -*Naphthylamin*, *Monomethylanilin*, *m-Phenylendiamin*, *Benzidin*, *p-Aminophenol*, *Acetamid* und auf *Urethan*.

Kl. 12g. Nr. 287661 vom 12/10. 1912. [29/9. 1915].

Otto Gerngross, Berlin-Grünwald, und Hermann Kast, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Salzen der Acetylsalicylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man in eine wss. Suspension von *Acetylsalicylsäure* Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate des Magnesiums, bzw. Zinks, zweckmäßig in der berechneten Menge, unter gutem Rühren oder Schütteln des Reaktionsgemisches, gegebenenfalls unter Kühlung, einträgt und die gebildeten Salze durch Einengen ihrer wss. Lsg. im Vakuum abscheidet. Das Magnesiumsalz bildet wasserklare Krystalle mit 3 Mol. Krystallwasser, das Zinksalz Plättchen von adstringierendem Geschmack, l. in 35—40 Tln. W. von gewöhnlicher Temp. Die Salze sollen therapeutische Verwendung finden.

Kl. 21g. Nr. 287612 vom 24/9. 1914. [30/9. 1915].

Veifa-Werke, Vereinigte Elektrotechnische Institute, Frankfurt-Aschaffenburg, m. b. H., und Friedrich Dessauer, Frankfurt a. M., Verfahren zur Messung der Durchdringungskraft der Röntgenstrahlen mittels Selenzellen, Ionisationskammern oder ähnlicher strahlenempfindlicher Vorrichtungen. Es wird durch Verschieben von zwei abgestuften Aluminiumfiltern unterschiedlicher Stärke vor die strahlenempfindlichen Vorrichtungen das Meßgerät zum Ausschlagen gebracht.