

Apparate.

P. B. Davis, *Ein Ersatz für die Doppelkugelklappe bei Toluolquecksilberthermoregulatoren.* Die Einrichtung des beschriebenen Thermoregulators ist aus der Fig. 1 ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1198—99. Mai. JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

E. R. Weaver und J. D. Edwards, *Gaswaschapparate mit Filter.* Die Einrichtung der App. ergibt sich von selbst aus den Figg. 2 u. 3. Sie gewährleisten ein intensives Waschen der durchgeleiteten Gase, andererseits ein Auswaschen von Ndd. unter einem beliebigen inerten Gase. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 534—35. Juni [15/2.] Washington D. C. Bureau of Standards.) GRIMME.

Isidor Greenwald, *Ein Apparat zur kontinuierlichen Extraktion einer Flüssigkeit mit einer anderen, schwereren Flüssigkeit.* Die Einrichtung und Wrkg. des App. ergibt sich zwanglos aus Fig. 4. Die Extraktionsfl. wird in A gegeben, darauf gibt man die zu extrahierende Fl., bis die Extraktionsfl. durch C in B tritt. Der App. wird auf einem Kolben mit Extraktionsfl. montiert, obenauf kommt ein Rückflußkühler. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 621. Juli [23/3.] New York. HARRIMAN Unters. Lab. des ROOSEVELT Hospitals.) GRIMME.



Fig. 1.

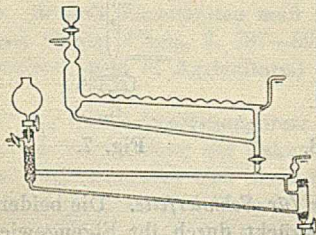


Fig. 2.

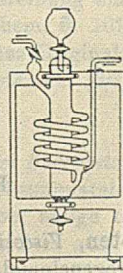


Fig. 3.

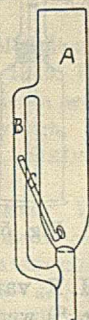


Fig. 4.

Gaswaschflasche mit mehreren Ableitungsröhren. Die in Fig. 5 abgebildete Gaswaschflasche ermöglicht durch die im Kreise angesetzten Hahnröhren eine gleichmäßige Verteilung des aus dem Entwicklungsapp. kommenden Gasstromes. Das hochstehende Rohr der Waschflasche wird an den Gasentwicklungsapp. angeschlossen. Der App. wird von der Firma STRÖHLEIN u. Co., Düsseldorf 39, vertrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 316. 13/7.) PFLÜCKE.

P. B. Davis und L. S. Pratt, *Eine neue Form eines Pyknometers für Flüssigkeiten*. Das beschriebene Pyknometer ist aus der Fig. 6 ersichtlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1199—1200. JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

C. J. H. Madsen, *Über die Bedeutung der chemischen Kontrolle im Reinigerhausebetriebe*. An Stelle der üblichen Methode, den Zeitpunkt der Auswechslung der Reinigungsmasse in einem Gaswerksbetriebe mittels eines mit Bleiacetatlg. angefeuchteten Papierstreifens zu ermitteln, wird vom Vf. eine tägliche Kontrolle durch Gasanalysen, und zwar durch H_2S -Bestst. am Ein- und Ausgang der einzelnen Reinigerkästen empfohlen. Die H_2S -Best. wird zweckmäßig in der in Fig. 7 abgebildeten Bürette ausgeführt. Durch Einstellung der mit zwei Durchbohrungen versehenen Hähne H_1 und H_2 derart, daß das zu untersuchende Gas bei a ein- und bei b austritt, wird die Bürette mit Gas gefüllt, worauf die Hähne geschlossen werden. Mittels der Niveauflasche wird W. durch H_2 bis zur Marke o gedrückt, und die überschüssige Gasmenge bei a fortgelassen, sodann H_1 geschlossen. Hierauf wird der Wasserstand bei o etwas tiefer zur Erzielung eines Unterdruckes in der Bürette abgesaugt. Nach Einsaugen einiger Tropfen einer Stärkelösung durch b wird dann mittels einer bestimmten Jodlg. aus der Titrierbürette T der H_2S -Gehalt des Gases leicht festgestellt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 58. 234—37. 1/5. Oestregaswerk in Kopenhagen.) PFLÜCKE.

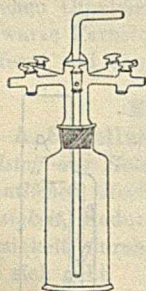


Fig. 5.

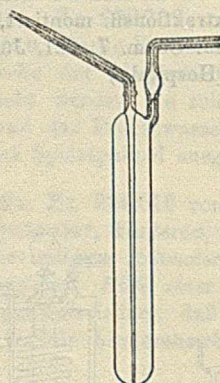


Fig. 6.

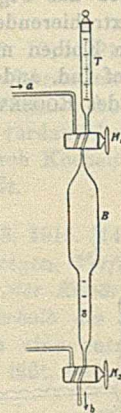


Fig. 7.

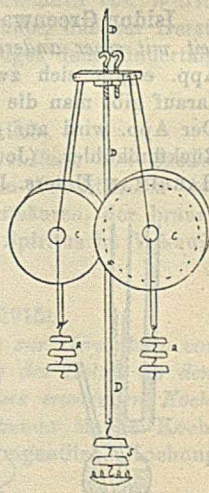


Fig. 8.

H. K. van Vloten, *Viscosimeter für Schmierfette*. Die beiden Reibungszyylinder c (Fig. 8) werden gegeneinander gedrückt durch ihr Eigengewicht und durch die Belastungen R. Zwischen den Zylindern befindet sich das mit dem Fett beschmierte Metallband D. Die Belastung S muß die Reibung längs der Zylinderflächen, vermehrt um die Belastung R, überwinden, um D nach unten zu ziehen, und entspricht somit der relativen Schmierkraft des Fettes. (Chemisch Weekblad 12. 429—30. 1/5. Amsterdam.) SCHÖNFELD.

O. Faust, *Ein einfaches Viscosimeter zur Bestimmung der inneren Reibung flüchtiger Flüssigkeiten und flüssiger Gemische von flüchtigen Substanzen*. Beim

OSTWALD'schen *Viscosimeter* macht sich, zumal bei Temp. in der Nähe des Kp. der zu untersuchenden Substanz, das Verdampfen des Lösungsmittels unliebsam bemerkbar. Dies wird durch die in Fig. 9 wiedergegebene Ausführungsform (Hersteller: ALTMANN) vermieden.

Durch *d* wird das *Viscosimeter* beschickt, durch den mit Quetschhahn versehenen Schlauch *g* wird bei geschlossenem Hahn *c* die Fl. über die Marke *a* hochgetrieben; darauf wird *c* wieder geöffnet, um Druckgleichheit im ganzen Gefäß herzustellen, u. *b* geschlossen, um jeder Verdampfung vorzubeugen. Statt die Fl. durch *g* hochzusaugen, kann man sie auch nach Schließen von *c* durch Blasen bei *e* hochtreiben. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 324. 1/7. 1915.)

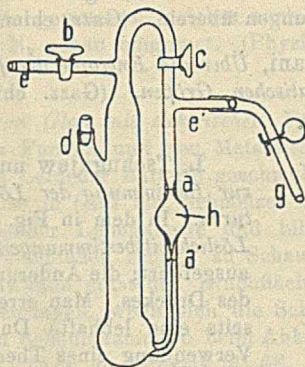


Fig. 9.

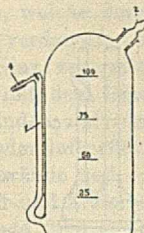


Fig. 10.

[7/7. 1914.] Kaiser WILHELM-Institut f. Chemie. Berlin-Dahlem, Lab. BECKMANN.)
BUGGE.

Georg Incze, *Eine neue Wägebürette*. Der App. (Fig. 10) besteht aus einem Gefäß von etwa 100 cem Inhalt mit einem Ausgußrohr 1, er wird mit der Maßfl. durch die Öffnung des Stopfens 2 gefüllt. Durch Neigung des App. kann man die Titerflüssigkeit tropfenweise oder strahlenförmig zu der zu titrierenden Fl. hinzufügen. Das Ende 4 des Tropfrohrs ist mit einer Schicht Bienenwaxes überzogen, um eine genaue Tropfenbildung zu erreichen. Das Gefäß wird vor und nach der Titrierung gewogen. Beim Arbeiten mit einer Wägebürette müssen die Normallösungen auf 1 kg Fl. eingestellt werden. Die zu untersuchenden Lsgg. werden gleichfalls gewogen. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 406—8. 30/7. Budapest.)
JUNG.

J. M. Pickel, *Kjeldahldestillationsapparat*. Beschreibung einiger Modifikationen an dem von HOLMES (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 6. 1010. C. 1915. I. 929) beschriebenen App. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 787—89. September [6/3.] Rayleigh, N. C. Lab. des North Caroline Dept. of Agriculture.)
GRIMME.

E. Schweizer, *Die Vakuumtrockenapparate in der Sprengstoffindustrie*. Vf. spricht die Vorteile der Verwendung der Vakuumtrockenapparate bei der Bereitung und Trocknung von Explosivstoffen und berichtet über einige mit PASSBURG'schen Sicherheitsapparaten vorgenommenen Verss. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 10. 38—40. 15/2. 53—55. 1/3.)
SCHÖNFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Stefano Pagliani, *Über einige neue Beziehungen, die dazu dienen, die Frequenz der Molekularschwingungen der festen Körper zu berechnen*. (Vgl. S. 574.) Vf. dehnt die früheren Betrachtungen auf binäre Verbb. aus. Für das Verhältnis S/n findet er bei NaCl, KCl, KBr den nahezu konstanten Wert 0,44. Für die Atom-

frequenz der Verb. gebraucht er die beiden Formeln $\nu = (\nu_1 + \nu_2) \frac{4}{3}$, wobei ν_1 , bzw. ν_2 die Frequenz der Komponenten bedeuten u. $\nu = 9,6 \cdot 10^{12} S$ ist. Die so berechneten Werte stimmen für die genannten drei Salze gut mit den direkten optischen Beobachtungen überein. (Gazz. chim. ital. 45. 59—66. 18/7.) BYK.

Stefano Pagliani, *Über die Entropie der festen Körper und ihre Beziehungen zu anderen physikalischen Größen.* (Gazz. chim. ital. 45. 66—74. — C. 1915. II. 574.) BYK.

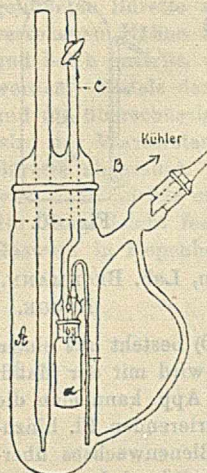


Fig. 11.

L. Tschugajew und W. Chlopin, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen.* In dem in Fig. 11 abgebildeten App. werden die Löslichkeitsbestimmungen beim Kp. der gesättigten Lsgg. ausgeführt; die Änderung des Kp. erfolgt durch Änderung des Druckes. Man erreicht bei dieser Arbeitsweise einerseits eine lebhafte Durchmischung, andererseits ist die Verwendung eines Thermostaten überflüssig, da bei $p = \text{konst.}$ die Temp. keine Änderung erfährt. Auf den Boden des Gefäßes A gibt man einen Überschuß der zu untersuchenden Substanz; sie wird mit so viel Lösungsmittel übergossen, daß die Fl. das untere Ende des Wägezylinders a berührt. A wird dann verschlossen mit dem Glasstöpsel B. Der Apparat wird mit dem Kühler u. dieser mit der Saugpumpe verbunden. Nach einstündigem Erhitzen im Ölbad filtriert man einen Teil der gesättigten Lsg. in a. Dies erfolgt bei genügendem Vakuum von selbst, wenn man die Verbindung zwischen Kühler und Saugpumpe unterbricht. Reicht das Vakuum nicht aus, so verbindet man c mit der Saugpumpe. Nach vollendetem Vers. wird a gewogen, die Lsg. verdampft und nochmals gewogen.

Löslichkeit in W.			Löslichkeit in W.		
	Temp.	in %		Temp.	in %
$LiClO_3$	95°	0,723	KNO_3	62°	53,41; 53,87
	75°	0,833		68°	57,04
CaO	95°	0,0580	$KClO_3$	53°	17,37
	76°	0,0705		68°	23,25
KNO_3	50°	46,39		81°	28,53
	58°	51,55		86°	30,46
			NH_4Cl	75°	38,23

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1659—68. 15/12. 1914.)

SCHÖNFELD.

Bror Gustafson, *Über die Adsorption durch Kohle in alkoholischen Lösungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Verss. des Vfs. mit *Benzoesäure* und *Phenol* in alkoh. Lsg. führen zu keiner Sättigung der Kohle. Die Verss. mit alkoh. *Pikrinsäure* werden durch eine Formel von FREUNDLICH (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 385; C. 1907. I. 441) wiedergegeben, wenn man Rücksicht auf die Adsorption des Lösungsmittels nimmt. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 459—61. 1/10. [16/3.] Stockholm. Chem. Lab. d. Univ.) BYK.

M. v. Smoluchowski, *Über die zeitliche Veränderlichkeit der Gruppierung von Emulsionsteilchen und die Reversibilität der Diffusionserscheinungen.* Es werden

Formeln entwickelt, welche in Übereinstimmung mit den SVEDBERG'schen Messungen die zeitliche Veränderlichkeit der Konzentrationsschwankungen einer kolloidalen Lsg. darstellen. Es wird der Begriff der durchschnittlichen Wiederkehrzeit definiert, und hierdurch wird ein Kriterium für die Gültigkeitsgrenzen des thermodynamischen Irreversibilitätsbegriffes gewonnen, welches auch den Reversibilitätsbereich der Diffusion von O_2 und N_2 genau umgrenzt. (Physikal. Ztschr. 16. 321 bis 327. 15/9. [August.] Wien.) BYK.

G. Quincke, *Durchbohrung von Glas mit elektrischen Funken und Strahlen.* Die Emanationen von elektrischen Funken und von Metalldrähten, welche durch den Entladungsstrom einer großen Leidener Batterie geschmolzen, verdampft und zerstäubt werden, dringen stoßweise in Glas ein, schmelzen das Glas, verbreiten sich in ihm wie W. in aufquellender Leimgallerte und bilden mit dem Glase periodisch ölartige Fll., welche verschieden schnell zu Schaumwänden erstarren. An der Oberfläche dieser Schaumwände entstehen Bruchflächen oder luftgefüllte Sprünge mit NEWTON'schen Farbenringen, wenn sich die Schaumwände und der Kern der von ihnen umschlossenen Schaumkammern beim Abkühlen und Erstarren verschieden stark zusammenziehen. (Ann. der Physik [4] 48. 113—44. 28/9. [18/7.] Heidelberg.) BYK.

C. W. Oseen, *Über die Wechselwirkung zwischen zwei elektrischen Dipolen und über die Drehung der Polarisationssebene in Krystallen und Flüssigkeiten.* Der Theorie des Vf. liegen die Gesetze für die Wechselwirkung zwischen zwei elektrischen Dipolen zugrunde, die Vf. zum Teil neu entwickelt. Es wird eine in methodischer Hinsicht neue Ableitung der LORENTZ'schen Theorie der Dispersion des Lichts gegeben. Nach dieser Vorbereitung behandelt Vf. die Drehung durch das asymmetrische C-Atom, indem er diesem vier Resonatoren an den Ecken des Tetraeders zuschreibt. Auch die Drehung durch Krystalle wird abgeleitet. In quantitativer Beziehung ergibt sich aus der Theorie, daß die Drehung in einem Gemisch von aktiven und inaktiven Stoffen, auch abgesehen von der B. und dem Zerfall von Molekül aggregaten, nicht additiv aus den von den einzelnen Komponenten hervorgerufenen Drehungen zusammengesetzt ist. Ein Molekül, das in den Ecken eines irregulären Tetraeders vier isotrope Resonatoren derselben Art trägt, ergibt eine nicht verschwindende Drehung. (Ann. der Physik [4] 48. 1—56. 28/9. [Juni.] Uppsala.) BYK.

W. M. Thornton, *Die Reaktion zwischen Gas und Elektrode bei der elektrischen Verbrennung gasförmiger Gemische.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 91. 17; C. 1915. I. 115.) Das Metall, an dem sich der Funken bildet, hat bei Drucken bis zu 1 Atmosphäre aufwärts einen großen Einfluß auf die Art der Verbrennung, sowohl wenn es sich um diskontinuierliche Entladungsfunken, als auch wenn es sich um solche handelt, die durch allmähliches Auseinanderziehen der Pole entstehen. Die Reihenfolge der Schwierigkeit der Verbrennung durch Gleichstrom-Öffnungsfunken hängt von der D. des Materials der Pole ab, bei Funkenentladung von Wechselstrom oder Kondensatoren dagegen von der Erhitzung der Berührungstellen von Gas und Elektrode, bei langen, diskontinuierlichen Entladungsfunken von der Härte des Elektrodenmaterials. Bei Kohleelektroden haben Kondensatorentladungen die stärkste Wrkg. auf H_2 , lange diskontinuierliche Entladungsfunken auf Methan. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 92. 9—22. 1/10. [21/6.] Newcastle-upon-Tyne. ARMSTRONG College.) BYK.

J. J. Thomson, *Die Beweglichkeit negativer Ionen bei niedrigen Drucken.* Vf. berechnet mathematisch die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron, das eine

bestimmte Entfernung parallel zum elektrischen Feld zurücklegt, von einem neutralen Molekül festgehalten wird. Dann wird die Elektrizitätsmenge ausgerechnet, die eine von zwei parallelen Platten in einer gegebenen Zeit empfängt, wenn eine der anderen Platte benachbarte Gasschicht bei Beginn des Vers. durch kurze Bestrahlung mit Röntgenstrahlen ionisiert worden ist. Zur quantitativen Anwendung der Theorie braucht man die Beweglichkeit eines Elektrons, die indes bisher nur mangelhaft bekannt ist. (Philos. Magazine [6] 30. 321—28. September.) BYK.

J. C. Mc Lennan und C. L. Treleaven, *Restionisation in Gasen*. Aus Verss. auf dem Eise des Ontariosees schließen Vf., daß die in Luft, CO_2 , H_2 , Stickoxyd und Äthylen beobachtete Restionisation nicht spontan ist, sondern ihren Ursprung den Zn-Wänden des Elektrometers verdankt, die eine α - und β -, vielleicht auch eine γ -Strahlung aussenden. Die Restionisation in Acetylen ist abnorm hoch, 27 Ionen pro qcm Wandfläche und pro Sekunde; sie dürfte zum Teil spontan sein. (Philos. Magazine [6] 30. 415—27. September. [1/5.] Toronto. Physikal. Lab. d. Univ.) BYK.

J. C. Mc Lennan und H. G. Murray, *Über die Restionisation in Luft, die in einem Gefäß aus Eis eingeschlossen ist*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Der Mittelwert der elektrischen Leitfähigkeit der Luft in Zn-Gefäßen von höchster Reinheit der Metalle wurde in Landstationen bei Toronto zu 7,62 erzeugte Ionen pro Sekunde u. qcm Wandfläche gefunden. Auf dem Eise des Ontariosees ging diese (—) Zahl auf 4,5 herunter. Wurde im letzteren Falle ein Gefäß genommen, das aus dem Eise des Sees angefertigt war, so erhielt man 2,6 Ionen, d. h. den niedrigsten bisher beobachteten Wert der Leitfähigkeit. Vf. glauben, daß Luft an sich keine Leitfähigkeit besitzt, sondern daß ihr Leitvermögen stets von Strahlungen der einschließenden Gefäße, des Erdbodens, der Atmosphäre oder des W. in ihrer Nachbarschaft herrührt. (Philos. Magazine [6] 30. 423—34. September. [1/5.] Toronto. Physik. Lab. d. Univ.) BYK.

G. H. Livens, *Über die Elektronentheorie der metallischen Leitung. IV*. (Vgl. S. 869.) Vf. berechnet sorgfältig im allgemeinen Falle die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen eines Elektrons mit Atomen. Es muß dabei auf die Persistenz der Bewegung nach erfolgtem Zusammenstoß geachtet werden. (Philos. Magazine [6] 30. 287—95. August. [4/1.] Univ. Sheffield.) BYK.

N. Bohr, *Über die Quantentheorie der Strahlung und die Struktur des Atoms*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 27. 506; C. 1914. I. 1629.) Auf Einwendungen von NICHOLSON hin (Philos. Magazine [6] 27. 541; C. 1914. I. 1869) faßt Vf. eine seiner Grundannahmen vorsichtiger auf, indem er sie dahin ausspricht, daß die Beziehung zwischen Frequenz u. Energie der Elektronen in den stationären Zuständen durch die Gesetze der gewöhnlichen Mechanik bestimmt werden kann, sofern diese zu geschlossenen Bahnen führen. Für die Spektren von Systemen mit einem einzelnen Elektron sind neuerdings experimentell Beispiele beim He gefunden worden. Die Ableitung des STARKSchen Effektes der elektrischen Aufspaltung von Spektrallinien vereinfacht Vf. jetzt mit Hilfe des HAMILTONSchen Prinzips und wendet die Theorie auf neuere Messungen an der BALMERSchen Wasserstoffserie an. In dem Abschnitt über Spektren von Systemen mit mehr als einem Elektron geht Vf. von seinem Standpunkt aus auf die Spektralformeln von RYDBERG und RITZ, sowie auf die Verss. von FRANCK und HERTZ (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 16. 512) über Ionisation im Hg-Dampf ein. Bezüglich der charakteristischen Röntgenstrahlung hoher Frequenz wurden Betrachtungen von KOSSEL (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 16. 953) weiter aus-

geführt, die die einzelnen Serien derselben durch einen mehrfachen Platzwechsel der Elektronen innerhalb der verschiedenen konzentrischen Ringe erklären. (Philos. Magazine [6] 30. 394—415. September. [August.] Univ. Manchester.) BYK.

Harvey Fletcher, *Über die Frage der Elektrizitätsladungen, welche die der Elektronen unterschreiten.* (Entgegnung auf einen Aufsatz des Herrn Fritz Zerner.) (Vgl. ZERNER, Physikal. Ztschr. 16. 10; C. 1915. I. 416.) Behandelt man die nach der MILLIKANSchen Öltropfenmethode gewonnenen Daten gemäß der vom Vf. angegebenen Rechenweise, so ist in ihnen keinerlei Beweis für die Existenz von Ladungen enthalten, welche den Wert von $4,78 \cdot 10^{-10}$ elektrostatischen Einheiten unterschreiten. Die Gleichungen der BROWNSchen Bewegung liefern, wenn man sie auf die Öltropfenmethode anwendet, Werte für N und e (absol. Zahl der Moleküle in Mol u. elektrisches Elementarquantum), die mit der aus den Widerstandsgesetzen erhaltenen in vollkommenem Einklang stehen. (Physikal. Ztschr. 16. 316. 15/9. [10/4.] BRIGHAM YOUNG Univ.) BYK.

W. Voigt, *Das Dispersionsgesetz der magnetooptischen Effekte in Ultrarot bei Eisen und Kobalt.* Aus den Beobachtungen von INGERSOLL (Astrophysical Journal 32. 265) über den äquatorialen Kerreffekt schließt Vf., daß bei Stahl und Kobalt das magnetooptische Verhalten im Bereich der Wellenlänge von etwa 2μ überwiegend durch die Leitungselektronen bedingt ist. Denkt man diese letzteren der elektromagnetischen Lorentzkraft unterworfen, so geben die Beobachtungen für das auf sie wirkende innere Magnetfeld eine Größe von der Ordnung 10^4 , während das äußere benutzte Feld von der Ordnung 2,5, bezw. $1,4 \cdot 10^4$ war. Dies hohe innere Feld führt erneut auf die Vorstellung, daß in den ferromagnetischen Metallen Moleküle oder Molekülkomplexe mit sehr starken, magnetischen Polaritäten vorhanden sind, die durch das äußere Feld die Tendenz zur Parallellrichtung erhalten. Die Größenordnung der aus dieser Vorstellung von WEISZ geschlossenen inneren Felder stimmt mit der aus magnetooptischen Wrkgg. vom Vf. abgeleiteten überein. (Physikal. Ztschr. 16. 298—306. 15/8. [Juni.] Göttingen.) BYK.

Lüppo-Cramer, *Kolloidchemie und Photographie.* (Vgl. S. 647.) XXX. *Photobromidbildung durch Reifung.* Zur B. von Photobromid ist nicht nötig, daß das bei der Belichtung entstehende Ag sich schon während der Belichtung innerhalb eines großen Molekülkomplexes vorfindet, sondern der Zusammentritt der Kolloidteilchen nach der Belichtung in einem Gelgerüst hat denselben Erfolg. XXXI. *Photographie eines Hauchbildes.* Legt man ein durch Belichtung von AgJ gewonnenes latentes Bild auf eine Schale mit Jod, die auf einem W.-Bad langsam erwärmt wird, so schlägt sich das Jod als dunkler Belag, als ein Hauchbild, an den belichteten Stellen der Platte nieder. (Kolloid-Zeitschrift 17. 26—28. Juli. [26/7.] Frankfurt a. M. Wissenschaftl. Lab. d. Dr. C. SCHLEUSSNER A.-G.) BYK.

D. Konstantinowsky, *Über das Elementarquantum der Elektrizität und den photoelektrischen Effekt.* (Bemerkungen zu den Abhandlungen der Herren E. Meyer und W. Gerlach.) (Vgl. S. 62.) MEYER u. GERLACH beobachteten Teilchen von Radien über $4,5 \cdot 10^{-5}$ cm, d. h. im mkr. Gebiete; es wirkt also verwirrend, wenn sie aus der bloßen Tatsache der ultramikroskopischen Beleuchtungsanordnung mit Fernrohr die beobachteten Teilchen selbst als ultramikroskopisch bezeichnen. Aus den Verss. von MEYER u. GERLACH ergibt sich nirgends ein Anhaltspunkt für ein Elektron von $4,8 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten, noch ein solcher, welcher auf irgend eine Atomistik der Elektrizität schließen ließe; denn die Abweichungen werden auch hier wieder von der Größenordnung des angenommenen Elementar-

quantams. Die Voraussetzung eines unteilbaren Quantums in der genannten Größenordnung darf daher nicht zur Grundlage von Argumentationen von MEYER u. GERLACH herangezogen werden. (Ann. der Physik [4] 48. 57—83. 28/9. [August.] Scheinwerferabteilung.) BYK.

C. E. Mendenhall und R. W. Wood, *Der Einfluß elektrischer und magnetischer Felder auf die Emissionslinien fester Körper*. Mit Fluoreszenzlinien und Absorptionslinien ließ sich der Starkeffekt der elektrischen Zerlegung nicht nachweisen. (Philos. Magazine [6] 30. 316—20. August. Physik. Lab. d. JOHNS HOPKINS Univ.) BYK.

R. W. Wood, *Experimentelle Bestimmung des Reflexionsgesetzes von Gasmolekülen*. Nach KNUDSEN soll die Reflexionsrichtung der Gasmoleküle vom Einfallswinkel unabhängig sein u. dem Kosinusetz folgen. Zur direkten Prüfung dieser Annahme bringt Vf. Hg in eine evakuierte Röhre, die unten eine Kugel trägt, darunter eine Einschnürung und an ihrem oberen Ende ein Ansatzstück unter spitzem Winkel. In letzteres kommt der Hg-Tropfen; es befindet sich auf einer höheren Temp. als der Rest der Röhre. Dann erfolgt eine Dest. des Hg in die Röhre hinein, wobei sich das Hg in eigentümlicher Weise über die verschiedenen Teile der Röhre verbreitet. Es erfüllt den obersten Teil der Röhre mit von oben nach unten abnehmender D., häuft sich in der Einschnürung an und bildet endlich einen begrenzten Fleck auf dem Boden der Kugel. Vf. zeigt, daß diese Verteilung der Annahme von KNUDSEN entspricht. (Philos. Magazine [6] 30. 300—4. August. JOHNS HOPKINS Univ. Baltimore.) BYK.

Theodore Lyman, *Die Ausdehnung des Spektrums jenseits des Schumann-Gebietes*. Dem Vf. ist es gelungen, durch eine geeignete Apparatur, deren Einzelheiten aus dem Original ersehen werden müssen, das Spektrum zwischen den Schumannstrahlen und den X-Strahlen zu photographieren. (Chem. News 112. 29—30. 16/7. JEFFERSON Physical Lab. HARVARD Univ.) JUNG.

J. Stark, *Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien*. V. *Feinzerlegung der Wasserstoffserie*. (Ann. der Physik [4] 48. 193—209. — C. 1915. I. 592.) BYK.

J. Stark, *Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien*. VI. *Polarisation und Verstärkung einer Serie*. (Vgl. vorst. Ref.) Aus der Vorstellung heraus, daß der Träger einer Serienlinie elektrische Polarität und Anisotropie der Emission auf die Atomachse besitzt, erwartet Vf. eine Polarisierung von Serienlinien durch das elektrische Feld, die nicht mit einer Aufspaltung verknüpft zu sein braucht. Besonders geeignet für eine derartige Erscheinung dürften die Li-Linien sein. Drei untersuchte Linien der dritten Li-Nebenserie werden durch das elektrische Feld verschoben und in der Tat ohne Aufspaltung polarisiert; es handelt sich um die Linien $\lambda 4636$, 4147 , 3293 Angströmeinheiten. Sehr auffällig ist die große Verstärkung der dritten Li-Nebenserie durch das elektrische Feld. Vf. macht die Annahme, daß die Li-Atome im Zustand der Emission ihrer Serienlinien ein elektrisches Moment besitzen, und daß in ihnen die Zentren der dritten Nebenserie überwiegend für Schwingungen parallel der elektrischen Atomhauptachse Licht emittieren. Hieraus erklärt sich sowohl die Polarisierung wie die Erhöhung der Intensität. Ähnliche Erscheinungen wie beim Li scheinen auch beim He aufzutreten. (Ann. der Physik [4] 45. 210—35. 14/10. [15/8.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) BYK.

Ernest Rutherford, J. Barnes und H. Richardson, *Maximalfrequenz der X-Strahlen aus einer Coolidgeöhre für verschiedene Spannungen*. Die Absorptionskurven der X-Strahlen aus einer Coolidgeöhre für Al als absorbierende Substanz wurden über einen weiten Bereich von konstanten Spannungen hin, die von einer Wimshurstmaschine geliefert wurden, aufgenommen. Während sich die Hauptstrahlung durch den Mangel eines konstanten Absorptionskoeffizienten als komplex erweist, ist die schnellste, sogenannte Endstrahlung eine einheitliche u. wird demgemäß nach einem Exponentialgesetz absorbiert. Die Absorptionskurven, wie auch das Durchdringungsvermögen der Endstrahlung sind für eine Induktionsspule wesentlich die gleichen wie für eine Wimshurstmaschine. Die Maximalfrequenz der Endstrahlung für Spannungen zwischen 13000 u. 175000 Volt wird aus dem Absorptionskoeffizienten in Al abgeleitet. Die Frequenz und das Durchdringungsvermögen erreichen ein Maximum bei 145000 Volt und ändern sich bei Steigerung der Spannung auf 175000 Volt nicht weiter. Die kürzeste Wellenlänge, die von der Coolidgeöhre emittiert wird, ist $1,71 \cdot 10^{-9}$ cm. Der Absorptionskoeffizient dieser Strahlung in Al ist $0,39 \text{ cm}^{-1}$ und in Pb 23 cm^{-1} . Das Durchdringungsvermögen der Strahlung ist ungefähr $\frac{3}{10}$ desjenigen der durchdringenden γ -Strahlen von Radium C. Die Beziehung zwischen der Frequenz ν und Spannung ist gegeben durch:

$$h\nu = E - cE^2,$$

wo E die Energie des die X-Strahlung erzeugenden Elektrons, c eine Konstante, h das PLANCKSche Wirkungsquantum ist. Diese Beziehung gilt bis zu 142000 Volt aufwärts. Es wird gezeigt, daß die Quantentheorie direkt auf die Erregung von Wellen niedriger Frequenz anwendbar ist, daß aber für höhere Frequenzen ein Korrektionsfaktor auftritt, der rasch mit der Frequenz ansteigt. Vgl. vergleicht die Strahlung der Coolidgeöhre mit den γ -Strahlungen von Radium B und Radium C. (Philos. Magazine [6] 30. 339—60. September [Juli]. Univ. Manchester.) BYK.

Ernest Rutherford und J. Barnes, *Wirkungsgrad bei der Erzeugung von Röntgenstrahlen in einer Coolidgeöhre*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Energie der Röntgenstrahlen wird durch die in Luft erzeugte Ionisation unter Berücksichtigung der zur Aufspaltung eines neutralen Moleküls in Ionen erforderlichen Arbeit gemessen. Da für die benutzten hohen Voltzahlen von 48000, 64000 und 96000 die Absorption in einer Luftschicht von anwendbarer Länge nicht vollständig ist, so wurde gleichzeitig die Absorption in W. bestimmt, die wegen der atomistischen Additivität der Absorption und der geringen Absorption von H_2 die in Luft zu berechnen gestattet. Nach Korrektur für den Energieverlust der Röntgenstrahlen beim Austritt aus dem Glas der Röhre erhält man den Wirkungsgrad zu $\frac{1}{500}$ für 96000 Volt und $\frac{1}{800}$ für 48000 Volt. (Philos. Magazine [6] 30. 361—67. September. [Juli]. Manchester. Univ.) BYK.

James Barnes, *Das Hochfrequenzspektrum von Wolfram*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Röntgenspektrum der Wo-Antikathode einer Coolidgeöhre wurde durch Reflexion an einem Steinsalzkrystall analysiert. Das Spektrum enthält 7 Einzellinien, von denen speziell die Linien $\lambda = 1,296 \cdot 10^{-8}$ cm und $\lambda = 1,258 \cdot 10^{-8}$ cm eine Lücke in den Elementarspektren ausfüllen. (Philos. Magazine [6] 30. 368—70. September. Univ. Manchester.) BYK.

Emile Baud, *Thermische Analyse binärer Gemische*. Vgl. bestimmt die Mischungswärme einer großen Reihe von Paaren organischer Fl. für verschiedene Konzentrationen. Die untersuchten Paare sind: Bzl. und Cyclohexan, Bzl. und Normalhexan, Cyclohexan und Normalhexan, Cyclohexan und Toluol, Paraxylol u. Cyclohexan, Bzl. u. Toluol, Toluol und Paraxylol, Cyclohexan und Essigsäure, Toluol u.

Essigsäure, Bzl. und Äthylenchlorid, Toluol und Äthylenchlorid, Normalhexen und Äthylenbromid, Cyclohexan und Äthylenbromid, Cyclohexen und Äthylenbromid, Bzl. und Äthylenbromid, Toluol und Äthylenbromid, Paraxylol und Äthylenbromid, Mesitylen und Äthylenbromid, Paracymol u. Äthylenbromid, Cyclohexan und Chlf., Cyclohexen und Chlf., Bzl. u. Chlf., Toluol u. Chlf., Paraxylol u. Chlf., Monochlorbenzol und Chlf., Toluol u. Bromoform, Bzl. und Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff, Paraxylol u. Chlorbenzol, Bzl. u. Chlorbenzol, Bzl. u. Brombenzol, Chlorbenzol u. Äthylenbromid, Äthylenchlorid u. Äthylenbromid. In den Fällen, wo eine der Komponenten ein gesättigter KW-stoff oder ein cyclischer KW-stoff der Form C_nH_{2n} ist, ist das Gemisch ein rein physikalisches, das sich unter Abkühlung bildet. Dabei gilt für die negative Mischungswärme die Formel: $\Delta q = \alpha x (1-x)$, wenn α Moleküle der ersten Substanz auf $1-x$ Moleküle der zweiten kommen. Es gibt aber auch Gemische, wie Toluol + Cyclohexan, die sich zwar auch unter Abkühlung bilden, aber doch der erwähnten Formel nicht folgen, was Vf. durch eine Depolymerisation des Benzolkohlenwasserstoffes mit Seitenkette erklärt. Bei Äthylenchlorid + Toluol, wie auch Äthylenbromid + Benzolhomologe tritt je nach dem Mischungsverhältnis Entw. oder Absorption von Wärme ein; die an KW-stoff reichen Gemische entwickeln dabei Wärme. Hierbei superponiert sich dem physikalischen, Wärme absorbierenden Mischungsprozeß ein chemischer, exothermischer Prozeß. Trotzdem ist in den Schmelzkurven z. B. der Gemische von Xylol + Äthylenbromid keine Verb. beider angedeutet. Unabhängig von der Konzentration tritt Wärmeentw. bei den Gemischen einer Halogenverb. mit einem cyclischen, Doppelbindungen enthaltenden KW-stoff ein, so bei Chlf. + Cyclohexen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 329—45. 5.—20/7.) BYK.

G. Bakker, *Interpretation des labilen Teils der theoretischen Isotherme*. Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme für jede kugelschalenförmige Capillarschicht, welche ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen oder eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Ordinaten den Druck und das spezifische Volumen dieser Capillarschichten darstellt, so bilden diese Punkte gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme. Die äußere Arbeit der Verdampfung wird in vier Teilarbeiten zerlegt, von denen zwei auf die metastabilen Phasen, zwei auf die Capillarschichten Bezug haben. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 359—80. 24/9. [13/7.]) BYK.

M. W. Thornton, *Die Gesamtstrahlung bei einer Gasexplosion*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 28. 18; C. 1914. II. 1259.) Vf. benutzt die entwickelte theoretische Vorstellung auch zur Erklärung der Strahlung bei einer Explosion, die sich theoretisch zu 25% der Verbrennungswärme ergibt, während experimentell 22% gefunden wurde. (Philos. Magazine [6] 30. 383—85. September. Newcastle on Tyne, ARMSTRONG College.) BYK.

Ernst Jänecke, *Über einen elektrisch heizbaren Druckapparat zur Untersuchung der Schmelz- und Umwandlungserscheinungen von Salzen, Salzgemischen, Metallen Legierungen*. Der App. erlaubt, aus dem Druck in Beziehung zur Temp., FF. und Umwandlungspunkte zu bestimmen. Der Druck — bis 20000 kg auf dem Stempel — ist kein allseitiger Druck, weshalb auch nicht direkt Druck-Temperaturpunkte der Zustandsdiagramme bestimmt werden. Die Reibung im Druckapp., manchmal sehr verstärkt durch Fließen des gedrückten Körpers, sowie die Druckverluste der Presse sind von Bedeutung. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 257—64. 24/9. [20/5.]) BYK.

Ernst Jänecke, *Über die Bestimmung der Schmelzpunkte von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; $Na_2CO_3 \cdot H_2O$; $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$; der Hydrate von $CuSO_4$ und von*

Carnallit mit Hilfe des elektrisch heizbaren Druckapparates. (Vgl. vorst. Ref.) Die FF. von Gips und Carnallit wurden übereinstimmend mit älteren Bestst. gefunden. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ergeben inkongruente FF. Von $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde ein inkongruenter F. und die B. eines unbekanntes, wasserärmeren Hydrats ($\text{CuSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) wahrscheinlich gemacht. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 265—79. 24/9. [20/5.]) BYK.

Ernst Jänecke, Über die Umwandlungspunkte von AgNO_3 , NH_4NO_3 und KNO_3 . (Vgl. vorst. Ref.) Die bekannten Umwandlungen von AgNO_3 , NH_4NO_3 und KNO_3 wurden bestätigt und für KNO_3 eine neue Modifikation gefunden. Die Umwandlungen äußerten sich nur teilweise durch sprunghafte Änderung des Druckes. In mehreren Fällen war die Änderung allmählich in einem Temperaturintervall und die Druckkurve vorher und nachher geradlinig. Der Schnittpunkt der geradlinigen Teile entsprach dem Umwandlungspunkt. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 280—95. 24/9. [20/5.]) BYK.

Ernst Jänecke, Über die Umwandlungserscheinungen der isomorphen Mischungen von $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ und $\text{AgCl} \cdot \text{NaCl}$ und deren vollständiges Zustandsdiagramm. (Vgl. vorst. Ref.) Die Druckverss. mit dem elektrisch heizbaren Druckapp. führte zur Best. neuer Umwandlungspunkte im isomorphen System $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ und zur Auf- findung der bisher nicht bekannten Umwandlungskurve für $\text{AgCl} \cdot \text{NaCl}$ -Mischungen. Die Zustandsdiagramme erhielten dadurch die früher von VAN LAAR (Ztschr. f. physik. Ch. 54. 257; C. 1908. II. 1758) rein theoretisch für isomorphe binäre Mischungen abgeleiteten Formen der Umwandlungskurven. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 296—312. 24/9. [20/5.]) BYK.

Ernst Jänecke, Die Umwandlungen der Metalle Zinn, Zink, Wismut, Cadmium, Kupfer, Silber, Blei und Antimon, bestimmt mit dem neuen elektrisch heizbaren Druckapparat. (Vgl. vorst. Ref.) Die Umwandlungen von Sn, Zn, Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, die COHEN und seine Mitarbeiter gefunden haben, wurden bestätigt. Eine Umwandlung von Ag wurde neu gefunden und gezeigt, daß ältere Vers. hiermit in Übereinstimmung sind. Die Erklärung der Umwandlungsintervalle wurde in der neuen Theorie der Allotropie von SMITS (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1914. 642; C. 1914. II. 970) gefunden. Die Umwandlungsintervalle sind auch die Ursache, weshalb diese Umwandlungen bisher nicht durch Erwärmungs- und Abkühlungskurven gefunden wurden. (Ztschr. f. physik. Ch. 90. 313—39. 24/9. [20/5.]) BYK.

Anton Skrabal, Vorlesungsversuch zur Demonstration eines Falles der Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Zur Demonstration der seltenen Erscheinung der Abnahme der Geschwindigkeit mit der Temp. eignet sich die bekannte LANDOLTSche Rk. (Rk. zwischen schwefeliger S. und Jodsäure bei Ggw. von Stärke als Indicator), wenn sie derart geleitet wird, daß der Vorgang:



welcher einen echt gebrochenen Temperaturkoeffizienten besitzt, zeitbestimmend wird, was bei entsprechend hohen Konzentrationen von Sulfat u. Jodid der Fall ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 461—63. 1/10. [4/4.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) BYK.

Anorganische Chemie.

Gerhard C. Schmidt, *Bemerkung zu der Abhandlung von W. Kropp: „Ein Versuch von J. J. Thomson über die Dissoziation des Joddampfes beim Durchgang des elektrischen Funkens“*. (Vgl. S. 686.) Zu dem gleichen negativen Resultat wie KROPP ist schon früher nach dem Verf. der KUNDTschen Schwingungsröhre PERMAN (Proc. Royal Soc. London 48. 55) gelangt. (Ztschr. f. Elektrochem. 21. 463. 1/10. [12/9.] Münster i. W. Physikal. Inst.) BYK.

H. Schultze, *Über das spezifische Gewicht des Argons*. Die reinsten Gasproben ergeben für die D. bei 760 mm Druck und 0° den Wert 0,00178376. Als At.-Gew. folgt hieraus 39,945. (Ann. der Physik [4] 48. 269—72. 14/10. [18/8.] Charlottenburg. Physikal.-techn. Reichsanstalt.) BYK.

J. Koch, *Über eine neue Linienserie im He-Spektrum*. In starken elektrischen Feldern treten verschiedene neue He-Linien auf, die einer parallel der Hauptserie verlaufenden Serie angehören. Ihre Grenze ist dieselbe wie die der Nebenserien des einwertigen He. (Ann. d. Physik [4] 48. 98—108. 28/9. [Juli.] Gothenburg.) BYK.

William D. Harkins und George L. Clark, *Binäre und ternäre Systeme der Nitrate der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle*. Da über ternäre Systeme aus trocknen Salzen nur wenige Unterss. vorliegen, so haben Vff. die folgenden Systeme thermisch untersucht: Das vollständige ternäre System aus Barium-, Natrium- und Kaliumnitrat; die eutektischen Punkte samt Umgebung im System Strontium-, Natrium- und Kaliumnitrat; das System Barium-, Lithium- u. Kaliumnitrat, soweit es sich ohne Zers. untersuchen ließ. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1816—28. Aug. [25/5.] Kent Chemical Lab. d. Univ. Chicago.) BYK.

Ch. Garnier, *Beitrag zur Kenntnis der seltenen Erden*. Es gelingt ohne Schwierigkeiten, aus käuflicher Neodymerde ein reines Prod. zu gewinnen, wenn man erstere als m-Nitrobenzolsulfonat der fraktionierten Krystallisation nach HOLMBERG unterwirft. Es werden die Absorptionsspektren der Chlorhydrate der 2., 4., 6., 8., 10. u. 12. Fraktion (in $\frac{1}{8}$ -n. Lsg. in einer 200 mm hohen Schicht) mitgeteilt und eingehend erörtert. Die Best. des At.-Gew. der 4., 5. u. 6. Fraktion, in denen sich das Neodym besonders angesammelt hatte, ergab dieselben Werte, nämlich 144,6 und 144,4. — Die Unterss. des Vfs. über das Oxyd und die Hydrate des Neodyms hatten folgendes Ergebnis: Es existieren 3 Hydrate des Nd. Das gewöhnliche, durch Fälln einer verd. Lsg. des Chlorhydrats oder Nitrats mit NH_3 erhaltene und bei 180° getrocknete, rosafarbene Hydrat, $4\text{Nd}(\text{OH})_3 = 2\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, verliert bei etwa 320° 6,9% W. u. geht in das zweite hellbraune Hydrat, $2\text{Nd}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, über. Dieses verwandelt sich bei etwa 525° unter Farbenänderung und Verlust von 2,5% W. in das Hydrat, $2\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Dieses liefert bei etwa 650° das blaue Oxyd, Nd_2O_3 . Diese 3 Hydrate besitzen, ebenso wie das Oxyd, Reflexionsspektren, die auf das Vorhandensein einheitlicher chemischer Verbindungen schließen lassen.

Das rosafarbene Oxyd, welches durch Glühen einer aus blauem Oxyd bereiteten Pastille im Knallgasgebläse und Zerfallenlassen des Prod. an feuchter, CO_2 -freier Luft erhalten wird, ist identisch mit dem durch Fälln gewonnenen und bei 180° getrockneten Hydrat, $2\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Das bei ca. 520° entstehende Hydrat, $2\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, zeigt nahezu das gleiche Reflexionsspektrum wie das

Oxyd A von WAGNER. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 40. 93—105. 15/8. 199—213. 15/9.) DÜSTERBEHN.

H. Conrad Meyer, *Weitere Bemerkungen über die Schwerschmelzbarkeit der Zirkonerde*. Der Vf. berichtet über Glühverss. mit verschiedenen Zirkonmaterialien. (Chem. News 112. 38—41. 23/7. Labor. FOOTE Mineral Co., Philadelphia.) JUNG.

W. Geoffrey Duffield, *Ein Vergleich der Bogen- und Funkenspektren von Nickel unter Druck; mit einer Anmerkung über den Einfluß der Temperatur- und Dichtigkeitsgradienten auf die Verschiebungen von Spektrallinien*. Vf. benutzt die Unters. von BILHAM (Phil. Trans. Roy. Soc. A. 214. 359) über das Funkenspektrum von Ni bei 5 u. 10 Atmosphären Druck u. eine eigene Unters. über das Bogenspektrum des gleichen Metalls (Phil. Trans. Roy. Soc. A. 125. 205) zu einem Vergleich über den Einfluß, den in beiden Fällen der Druck auf die Lage der Spektrallinien ausübt. Die Verschiebungen im Funkenspektrum pro Atmosphäre sind sowohl bei symmetrisch wie bei unsymmetrisch umgekehrten Linien bei 10 Atmosphären kleiner als bei gleichem Druck im Bogenspektrum. Für Linien, die keine Umkehrung erleiden, tritt bei diesem Druck kein wesentlicher Unterschied zwischen Funken- u. Bogenspektrum auf. Vf. erörtert verschiedene Erklärungen für dieses Verhalten. Die wahrscheinlichste scheint ihm die zu sein, daß die Verschiebung der Spektrallinien durch die Temp.- und D.-Gradienten bedingt ist, und daß deren Verteilung im Funken- und Bogenspektrum eine verschiedene ist. Wegen dieses Einflusses der Gradienten erscheint es nicht zulässig, aus der Verbreiterung von Sonnenlinien Schlüsse auf den in der Sonne herrschenden Druck durch Vergleich mit irdischen Lichtquellen von wahrscheinlich anderer Verteilung der Schichten gleicher D. zu ziehen. (Philos. Magazine [6] 30. 385—94. Sept. [19/5.] Physical Lab. University College. Reading.) BYK.

John Henry Reedy, *Das Anodenpotential des Silbers: I. Die Bestimmung der Reaktionspotentiale des Silbers und ihre Bedeutung*. Die Bezeichnung „Reaktionspotential“ wird zur Kennzeichnung derjenigen Potentialdifferenz benutzt, welche zwischen einem Metall und einer Lsg. zur Einleitung einer Rk. bestehen muß. Für polarisierbare Silberelektroden, wobei die Reaktionsprodd. l. sind, kann der höchste Punkt der Kurve des Potentialverlaufs als Reaktionspotential betrachtet werden. Eine große Anzahl von Elektrolyten zeigt dasselbe Reaktionspotential (521 Volt) mit Siberanoden, ungeachtet ihrer Konzentration. Dieser Wert wird als „Lösungs- oder Ionisationspotential“ des Silbers bezeichnet. Reaktionspotentiale unter 521 Volt treten in den Fällen auf, wo die entstandenen Silberverb. unl. sind, oder das Silber hauptsächlich in Form komplexer Ionen enthalten ist. Diese „Niederschlagspotentiale“ sind außer in der Nähe des Lösungspotentials des Silbers logarithmische Funktionen der Verdünnung, wie aus der Nernstformel für die elektromotorische Kraft zu erwarten ist. Indessen ist die Zunahme des Reaktionspotentials mit der Verd. etwas größer als der Theorie nach zu erwarten ist. Es sind mehrere Elektrolyten hergestellt worden, um zwei Reaktionspotentiale zeigen zu können, das niedrigere beruht auf der Zers. des Anions, das andere auf der Lsg. von Silber. Mit unl. Silberverb. überzogene Elektroden zeigen entsprechend dem Anion der Lsg. größere Zersetzungspotentiale als Elektroden von blankem Silber. Als Regel wurde gefunden, daß die Ggw. von Kationen anderer Metalle keinen Einfluß auf die Reaktionspotentiale des Silbers hat. Indessen zeigt Silber in Ggw. von Cu- und Hg-Kationen abnorm hohe Lösungspotentiale. Man kann annehmen, daß diese Metalle feste Lsgg. mit Silber bilden unter Verminderung

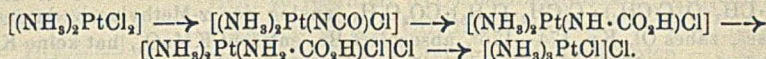
des elektrolytischen Lösungsdrucks. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 231—98. September 1915. Kent. Chem. Lab. of YALE Univ.) JUNG.

J. A. Prescott, *Die Wiedergewinnung von Ammoniummolybdat, das zur Phosphorsäurebestimmung Verwendung fand.* Das Verf., das bei allen Lsgg. und Rückstände derartiger Analysen anwendbar ist, beruht auf der Tatsache, daß Molybdän-säure beim Kochen von Ammoniummolybdat mit einem Überschusse an S. gefällt wird. Der Nd., der noch etwas Phosphormolybdat enthält, wird auf dem Filter mit k. W. gewaschen, in NH_3 gel. und die P_2O_5 vorsichtig mit Magnesiamixtur gefällt. Das Filtrat davon dampft man stark ein, wobei NH_3 stets im Überschusse vorhanden sein muß, und läßt kristallisieren. Sollte zuweilen die ammoniakalische Lsg. blaugefärbt sein, so genügt Oxydation mit H_2O_2 , um die niederen Mo-Oxyde wieder in S. überzuführen. (The Analyst 40. 390—91. September.) RÜHLE.

F. Mawrow, *Phosphormolybdänverbindungen. Komplexe Hypophosphorosomolybdänsemipentoxymolybdän-säuren und ihre Salze.* (III. Mittel. unter Mitwrgk. von M. Nikolow.) (Vgl. S. 588.) Die früher beschriebenen Phosphormolybdänverb. (Ztschr. f. anorg. Ch. 28. 162; 29. 156) wurden nochmals dargestellt und ihre wahre Zus. ermittelt. Die früher als $\text{Mo}_5\text{O}_8 \cdot 7\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ angesehene Verb. ist eine Hypophosphorosodimolybdänsemipentoxymonomolybdän-säure, $\text{Mo}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $2\text{Mo}_3\text{O}_6 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; glänzende violette Schuppen, swl. in W. mit grüner Farbe; beim langen Stehen in Berührung mit W. geht die violette Verb. in Blau über und löst sich mit blauer Farbe. Die violette Substanz enthält kleine Mengen der blauen, welche oxydierend wirkt. Die violette Substanz ist in 95%ig. A. unl., die blaue l. Die mit A. von der blauen Substanz befreite violette entspricht nach der Analyse obiger Formel, ist eine komplexe S., deren Zersetzungsprodd. gegen NH_3 und NaOH ebenfalls dieser Formel entsprechen (vgl. S. 588). In dieser Verb. bildet Mo_6O_{18} oder $2\text{Mo}_3\text{O}_6 \cdot \text{MoO}_3$ die violette unl. Gruppe, die bei der Oxydation in die l. blaue Gruppe Mo_5O_{14} oder $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3$ übergeht. Die violette Substanz löst sich beim Erwärmen in konz. HCl mit grüner Farbe. Die Lsg. enthält das von KLASON erwähnte Molybdänylchlorid (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 152. C. 1901. I. 559). Die grüne Lsg. bedeckt sich, der Luft ausgesetzt, mit dunkelkupferfarbigen Schuppen, unl. in H_2O . Übergießt man die grüne Lsg. mit H_2O , so scheidet sich eine blaue M. ab, die in viel W. l. ist. Diese Substanzen sind wahrscheinlich das von KLASON beschriebene Molybdänblau. Die blaue Verb. von der alten Formel $\text{Mo}_5\text{O}_{13} \cdot 8\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist die Hypophosphorosomonomolybdänsemipentoxymolybdän-säure, $\text{Mo}_6\text{O}_{14} \cdot 6\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; gibt mit NH_3 einen gelbroten Nd. $\text{NH}_4\text{Mo}_5\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und löst sich in konz. HCl mit grüner Farbe. Die Lsg. von $\text{Mo}_5\text{O}_{14} \cdot 6\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gibt mit BaCl_2 , NH_4Cl , NaCl , CoCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Ndd. Ammoniumhypophosphorosomonomolybdänsemipentoxymolybdät, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{20} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, blauer Nd., sl. in H_2O , l. in 95%ig. A.—Na-Salz, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{MoO}_3 \cdot 3\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, blauer Nd. — Co-Salz, $\text{CoO} \cdot \text{Mo}_7\text{C}_{20} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, dunkelblauer Nd. — Der hellblaue, mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ entstehende Nd. gibt bei der Analyse Zahlen die annähernd auf $\text{PbO} \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{20} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ stimmen. Es scheint, daß $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit der überschüssigen H_3PO_3 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ bildet, welches in H_2O wl. ist und sich nicht auswaschen läßt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 170—76. 19/10. [31/7.] Chem. Staatsinst. Sophia, Bulgarien.) JUNG.

Leo Alexandrovitch Tschugajew, *Ein neues Verfahren zur Darstellung von Chloro- und Bromotriaminoplatinohulogeniden (Cleves Salzen).* Eine zu weit gehende Einw. von NH_3 auf *cis*-Dichlorodiaminoplatin läßt sich vermeiden, wenn man statt

des freien NH_3 durch Hydrolyse freigemachtes anwendet; hierfür sind die Salze der Cyansäure sehr geeignet. Man kocht 1 g cis-Dichlorodiaminoplatin mit 0,7 g KCNO und 18–20 ccm W. 1 Minute länger, als zur Auflösung erforderlich ist, kocht mit 4 ccm HCl , worauf beim Abkühlen unverändertes Ausgangsmaterial kristallisiert, fällt mit K_2PtCl_4 Tetraamino- und Chlorotriaminoplatinchlorid und löst das letztere in h. W. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach:



Das Chlorid erhält man nach CLEVE (vgl. KLASON, Journ. f. prakt. Ch. [2] 67. 1; C. 1903. I. 620). Analog entsteht Bromotriaminoplatinobromid, $[(\text{NH}_3)_2\text{PtBr}_2]\text{PtBr}_4$, violette Tafeln mit $1\text{H}_2\text{O}$ aus W. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1247–50. September. [15/6.] Petrograd. Univ.) FRANZ.

Conrad Amberger, *Organosole von Metallen und Metallhyden der Platin-Gruppe III.* (Forts. von Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 13. 313; C. 1914. I. 860.) In ähnlicher Weise wie die Organosole des Pt und Pd werden durch Reduktion einer Mischung von Wollfett und Alkaliosmiatlg. kolloide Osmiumpräparate, die durch Lösen in Petroläther u. Fällen mit A. ebenfalls konz. werden können, hergestellt. Das mit Hydrazin hergestellte Prod. enthält entweder Osmiumdioxid (bei Reduktion mit überschüssigem Alkali) oder ein Gemisch aus Osmium und einer Osmiumsauerstoffverb. (aus schwach alkal. Lsg.). Bei größerer Konzentration der Petrolätherlsg. ist das mit A. gefällte Osmiumdioxidorganosol (blauschwarz) nicht mehr salbenartig, sondern fest. Durch Reduktion mit H_2 bei 50–60° kann man daraus Organosole von elementarem Osmium (braunschwarz) erhalten, die sich leicht und vollständig in Ä., Petroläther, Bzn., Bzl., fetten Ölen usw. lösen und sich nicht so leicht wie die Osmiumhydrosole oxydieren. — Zur Analyse verbrennt man die Osmiumorganosole im Sauerstoffstrom, leitet das entstehende Osmiumtetroxyd in verd. alkoholhaltige NaOH und fällt das Osmium mit verd. H_2SO_4 aus. (Kolloid-Zeitschrift 17. 47–51. August. [30/8.] Erlangen. Königl. Untersuchungsanstalt.) GROSCHUFF.

Emil Paulson, *Zur Kenntnis der Spektren von Ruthenium, Niobium und Thulium.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 16. 81; C. 1915. I. 827.) Das früher angegebene System der Ru-Linien wird durch 91 neue Linien ergänzt. Bei Niob hat Vf. eine Gruppe von je 5 Linien aus den Spektren ausgesondert. Bei Thulium hat er das V. zahlreicher Paare mit der Wellenzahlendifferenz 237,00 festgestellt. (Physikal. Ztschr. 16. 352–54. 1/10. [18/9.] Lund.) BYK.

Organische Chemie.

Arthur Lapworth und Benjamin Stanley Mellor, *Kondensation von Chlormethyläther mit α -Alkylacetessigestern.* (Vgl. SIMONSEN, Journ. Chem. Soc. London 95. 2106; C. 1910. I. 611.) Die Kondensation von Chlormethyläther mit den Na-Derivaten des Methyl- und Benzylacetessigesters führt nur zur O-Substitution. Methoxy- β -methoxy- α -methylcrotonsäuremethylester, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, aus Natriummethylacetessigsäuremethylester und Chlormethyläther in Ä. bei 0° in 12 Stdn., farbloses Öl, Kp._{18} 113°, gegen 50%ig. KOH beständig, absorbiert Br ohne scharfen Endpunkt, entfärbt KMnO_4 . — Methoxy- β -methoxy- α -methylcrotonsäure, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3) : \text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$, aus 10 g Methylester und 10 g KOH in 60 ccm Methylalkohol bei 2–3tägigem Stehen in der Kälte, Nadeln

aus PAe., F. 72°, ll. in den meisten organischen Fl. außer PAe., kann unter 20 mm unzers. destilliert werden; bei wiederholter Dest. unter gewöhnlichem Druck entsteht γ -Methoxymethoxy- Δ^{β} -butylen, $C_9H_{12}O_2 = CH_3O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_3$, farbloses, zähes, ätherisch riechendes Öl, Kp. 183—185°, entfärbt Br oder $KMnO_4$; bei 5-stdg. Erhitzen mit 3 Tln. W. auf 150° zerfällt die S. in CO_2 , Formaldehyd u. Methyläthylketon. — *Methoxy- β -methoxy- α -benzylcrotonsäureäthylester*, $C_{15}H_{20}O_4 = CH_3O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, analog der α -Methylverb. dargestellt, farbloses, zähes Öl, Kp. 174—175°, absorbiert Br, entfärbt $KMnO_4$, hat keine Keton-eigenschaften. — *Methoxy- β -methoxy- α -benzylcrotonsäure*, $C_{13}H_{18}O_4 = CH_3O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_3) : C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, aus 10 g Äthylester bei 4-stdg. Kochen mit 10 g KOH in Methylalkohol, farblose Nadeln aus Ä. + PAe., F. 108°, kann unter 20 mm unzers. destilliert werden; bei der Dest. kleiner Mengen unter gewöhnlichem Druck entsteht γ -Methoxymethoxy- δ -phenyl- Δ^{β} -butylen, $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot CH_3$, schwere, farblose Fl., Kp. 238—240°, unl. in W., ungesättigt, und Ameisensäure; bei 4-stdg. Erhitzen mit W. auf 150° entsteht Formaldehyd, CO_2 und Benzylacetone. — *Verb.* $C_{11}H_{14}O_6$, aus 30 g Methoxy- β -methoxy- α -methylcroton-säuremethylester und 24 g Acetessigsäuremethylester in Ggw. von 30 g Acetanhydrid und 1,5 g $ZnCl_2$, Krystalle aus PAe., F. 88—88,5°, Kp.₁₈ 180—190°, verwandelt sich an der Luft in eine zähe M. — Bei der *Zeiselschen Methoxybest.* verwandelt sich die Gruppe $O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ in $2CH_3J$. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1273—80. September. [12/8.] Manchester. Univ.)

FRANZ.

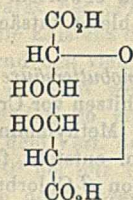
Hans Maehlmann, *Zur Kenntnis der tertiären α -Oxysäuren der aliphatischen Reihe.* Methylhexyl-, Methylheptyl-, Methyloctyl- und Methylnonylglykolsäure $R \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ wurden aus den Ketonen $R \cdot CO \cdot CH_3$ über die durch Einw. von NH_3 und HCN gewonnenen Nitrile bereitet. Von den benutzten Ketonen wurde das Methyl-n-heptylketon aus Winterrautenöl, in Algerien destilliertem Öl von *Ruta bracteosa*, gewonnen, während sonst synthetische Prodd., teilweise vom Vf. selbst hergestellt, verwendet wurden. Die SS. liefern bei Oxydation, wie zu erwarten war, die Ausgangsketone neben CO_2 und H_2O . Die bekannte Spaltung in das Keton und $H \cdot CO_2H$ konnte mit 50%ig. H_2SO_4 bei der Methylhexylglykolsäure durchgeführt werden. Diese lieferte bei Reduktion ebenfalls das Ausgangsketon, daneben *Methylhexylmethancarbonsäure*, $C_6H_{13} \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Die SS. waren sämtlich opt.-inaktiv, die Methylhexylglykolsäure konnte mit Hilfe der Strychninsalze in die optischen Komponenten zerlegt werden. Sie konnten unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliert werden. Acylierung gelang nicht.

Methylnonylglykolsäure, β -Oxyundekan- β -carbonsäure, $C_{12}H_{24}O_3$. Rein weiße Krystalle aus absol. Ä., F. 46°. *Cu-Salz* wl., *Pb-Salz* unl., *Zn-Salz* unl. *Anilid*, $C_{11}H_{23}O_3 \cdot CO \cdot NHC_6H_5$, durch 4stündiges Kochen von 1,5 g S. mit 0,6 g Anilin, weiße, glitzernde Blättchen aus PAe., F. 72°. *p-Toluidid*, ähnlich dargestellt und ähnlich aussehend, F. 85°. — *Methyloctylglykolsäure*, β -Oxydekan- β -carbonsäure, $C_{11}H_{22}O_3$. Weiße Nadeln, F. 41°, sl. in A., Bzn., Ä., Chlf., wl. in kaltem W., etwas mehr in h. Die Salze entsprechen denen der vorigen S. — *Methylheptylglykolsäure*, β -Oxynonan- β -carbonsäure, $C_{10}H_{20}O_3$, farblose Nadeln, F. 38°, Löslichkeit und Salze wie vorher. *Anilid*, weiße glänzende Blättchen aus PAe., F. 86°. *p-Toluidid*, von gleichem Aussehen, F. 101°. — *Methylhexylglykolsäure*, β -Oxyoctan- β -carbonsäure, $C_9H_{18}O_3$. Weiße Nadeln, F. 36°, Löslichkeit und Metallsalze wie vorher. *Strychninsalz*, F. 118°. *Anilid* weiße, glänzende Blättchen, F. 85°. *p-Toluidid* F. 99°. (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. der Univ. Berlin. II. 107—29. 1914. [1913.])

SPIEGEL.

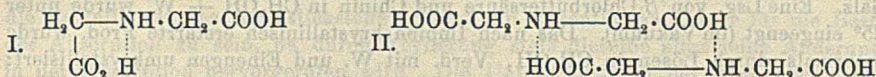
P. A. Levene und F. B. La Forge, *Über d-Lyxohexosaminsäure und über α, α_1 -Anhydroschleimsäure.* (Vgl. S. 691.) Durch Behandlung von d-Galaktose in

wss. Lsg. mit Br wurde d-Galaktensäure erhalten; dieselbe wurde in ihr Ca-Salz verwandelt und letzteres nach der RUFFSchen Methode in d-Lyxose übergeführt.



Durch Auflösen dieser Verb. in methylalkoh. NH_3 erhält man *d-Lyxosimin*, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, Krystalle, F. 142—143°. Unterwirft man *d-Lyxosimin* in wss. Suspension bei 35° der Einw. von HCN und verseift das Reaktionsprod. mit HCl, so resultiert *d-Lyxohexosaminsäure*, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$, Krystalle aus 50%ig. CH_3OH , Zers.-Punkt ca. 215°; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ betrug in 2,5%ig. HCl-Lsg. nach 15 Minuten —3,58°, nach 44 Stdn. —20,72°. Durch Desamidierung der S. mittels HNO_2 und Oxydation des Reaktionsprod. mittels HNO_3 erhält man α, α' -Anhydroschleimsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (Formel nebenstehend), Prismen aus Aceton, F. 203—204°, optisch inaktiv. (Journ. of Biol. Chem. 22. 331—35. Sept. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

H. J. Backer, *Über die Struktur von α -Aminosäuren. Die Leitfähigkeit von Iminodiessigsäure und deren Mononatriumsalz.* Für die Iminodiessigsäure sind die Formeln I. und II. denkbar:



Zwecks Feststellung der Basizität der S. wurde die elektrische Leitfähigkeit der freien S. und des Mononatriumsalzes untersucht:

Verd. (l pro g-Äquival.)	Molekulare Leitfähigkeit bei 25° (μ) Na-Salz	Verd. (l pro g-Äquival.)	Molekulare Leitfähigkeit bei 25° (μ) Na-Salz
V	freie S. ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{NNa}$)	V	freie S. ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{NNa}$)
16	39,09	256	169,7
32	58,96	512	219,3
64	88,18	1024	266,2
128	125,6		78,63

Nach OSTWALD (vergl. Ztschr. f. physik. Ch. 1. 97) kann auf Grund dieser Werte angenommen werden, daß die Iminodiessigsäure einbasisch ist. Das Na-Salz verhält sich wie ein Salz einer einbasischen S. Die COOH-Gruppe ist an die Iminogruppe des eigenen Mol. gebunden, entsprechend der Formel I. Es ist dann wahrscheinlich, daß sich die Ammoniumsalzbildung bei der Iminodiessigsäure, sowie bei anderen α -Aminosäuren intramolekular vollzieht. (Chemisch Weekblad 12. 943—46. 16/10. [8/9.] Amsterdam.) SCHÖNFELD.

Helmuth Scheibler und J. Magasanik, *Über die genetischen Beziehungen der optisch-aktiven Formen von β, β' -Iminodibuttersäure und β -Aminobuttersäure. II.* (I. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2287; C. 1912. II. 1009.) Die meso- β, β' -Iminodibuttersäure (vgl. I. c.) wurde in Form mkr. Krystalle erhalten; II. in k. W.; zll. in sd. CH_3OH ; wl. in absol. A.; F. 177—178° (korr.) unter Zers. — meso- β, β' -Iminodibuttersäuredimethylester, erhalten aus den Mütterlaugen des rac. Dimethylesterchlorplatinats; das meso-Dimethylesterhydrochlorid wurde in methylalkoh. Lsg. mit methylalkoh. NH_3 versetzt und absol. Ä. bis zur völligen Abscheidung von NH_4Cl hinzugegeben; Kp.₁₀ des Esters 130°. Nach Kochen des Esters mit CH_3J wurde das Jodid des *N-Methyl- β, β' -iminodibuttersäureesters* in sirupöser Form erhalten. Der Ester bildet mit Benzyljodid ein krystallisiertes Anlagerungsprod., *N-Methylbenzyl-*

H. Thoms, *Über Milchzucker-Formaldehydverbindungen*. Ein gerichtliches Obergutachten, erteilt im Nichtigkeitsprozeß gegen das DRP. 189 036 (C. 1908. I. 73), die Darst. des „Formamint“ betreffend. Das Prod. soll $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O \cdot 5CH_2O$ sein. Für die Existenz dieser Verb. in den nach dem Verf. des Patents hergestellten, annähernd den richtigen CH_2O -Gehalt aufweisenden Prodd. konnte kein sicherer Beweis erbracht werden. Wurde bei der Darst. ein größerer Überschuß von CH_2O verwendet, so ergab sich ein daran reicheres Prod., und der Überschuß konnte nach dem Verf. des Patentes nicht entfernt werden, auch nicht durch Erhitzen auf 60–70° bei nur 1 mm Druck. Durch die nachweisbaren Mengen Paraformaldehyd wurde der höhere Gehalt nicht ausreichend erklärt. — Das Patent wurde für nichtig erklärt. (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. der Univ. Berlin. **11**. 210–34. 1914. [1913.]) SPIEGEL.

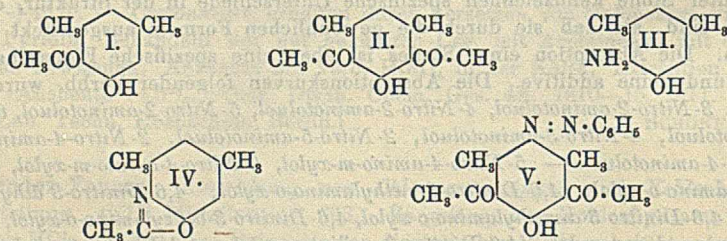
Gilbert T. Morgan, Henry Webster Moss und James Walker Porter, *Die Absorptionsspektren einiger aromatischen Nitroamine und Nitroamide*. Teil II (Teil I: Journ. Chem. Soc. London **101**. 1210; C. 1912. II. 1203.) Je größer die Anzahl der untersuchten Nitroamine wird, um so schwerer wird es, allgemeine Regeln über den Zusammenhang von Konstitution und selektiver Absorption zu finden. Nur die Restaffinität des Aminstickstoffs scheint ein wesentlicher Faktor für die Best. der Absorption zu sein, da durch Acylierung stets dieselbe allgemeine Änderung in der Absorption hervorgerufen wird. Die Unterschiede in der Absorption nahe verwandter Stoffe kennzeichnen spezifische Unterschiede in der Struktur, die viel zu fein sind, als daß sie durch die gewöhnlichen Formeln ausgedrückt werden könnten. Die Absorption eines Stoffes ist eben eine spezifische Eigenschaft desselben und keine additive. Die Absorptionskurven folgender Verbb. wurden bestimmt: 3-Nitro-2-aminotoluol, 4-Nitro-2-aminotoluol, 5-Nitro-2-aminotoluol, 6-Nitro-2-aminotoluol, 4-Nitro-3-aminotoluol, 2-Nitro-5-aminotoluol, 2-Nitro-4-aminotoluol, 3-Nitro-4-aminotoluol. — 5-Nitro-4-amino-m-xylol, 6-Nitro-4-amino-m-xylol, 4,6-Dinitro-3-amino-o-xylol, 4,6-Dinitro-3-methylamino-o-xylol, 4,6-Dinitro-3-äthylamino-o-xylol, 4,6-Dinitro-3-dimethylamino-o-xylol, 4,6-Dinitro-3-benzylamino-o-xylol, 4,6-Dinitro-3-piperidino-o-xylol, 4,6-Dinitro-3-anilino-o-xylol, 4,6-Dinitro-3-p-toluidino-o-xylol, 4,6-Dinitro-3-o-anisidino-o-xylol, 4,6-Dinitro-3-p-anisidino-o-xylol. — 3,5-Dinitro-4-amino-o-xylol, 3,5-Dinitro-4-methylamino-o-xylol, 3,5-Dinitro-4-äthylamino-o-xylol, 3,5-Dinitro-4-dimethylamino-o-xylol, 3,5-Dinitro-4-benzylamino-o-xylol, 3,5-Dinitro-4-piperidino-o-xylol, 3,5-Dinitro-4-anilino-o-xylol, 3,5-Dinitro-4-p-toluidino-o-xylol, 3,5-Dinitro-4-o-anisidino-o-xylol, 3,5-Dinitro-4-p-anisidino-o-xylol.

2,4-Dinitroanilin, 2,4-Dinitromethylanilin, 2,4-Dinitrodimethylanilin, 2,4-Dinitrobenzylanilin, 2,4-Dinitrophenylpiperidin, 2,4,6-Trinitrophenylpiperidin. — Nitro-p-phenylendiamin, 4-Nitro-2,5-tolylendiamin, 2-Nitro-4-acetyl-p-phenylendiamin, Nitro-diacetyl-p-phenylendiamin. — 5-Nitro-2-aminophenol, 4-Nitro-3-aminophenol, 6-Nitro-3-aminophenol, 3-Nitro-4-aminophenol, 2-Nitro-4-aminophenol, 4,6-Dinitro-3-aminophenol. — o-Dinitrotolidin I (CAIN, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London **105**. 1442; C. 1914. II. 629), o-Dinitrotolidin II, m-Dinitrotolidin I, II, III, IV. Die geringen Unterschiede in der Absorption der beiden Gruppen von Dinitrotolidinen weisen auf Stereoisomerie. (Journ. Chem. Soc. London **107**. 1296–1318. September. [10/8.] Dublin. Royal College of Science of Ireland.) FRANZ.

K. v. Auwers und E. Borsche, *Zur Kenntnis des symm. m-Xylenols*. Es ist bereits mitgeteilt worden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 90; C. 1915. I. 365), daß bei der Behandlung des symm. m-Xylenolmethyläthers mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ im Gegensatz zu der bekannten Regel anstatt des zu erwartenden p-Oxyketons die beiden o-Derivate I. und II. gebildet werden. Die Konstitution des Monoketons I.

geht daraus hervor, daß sein Oxim mit sd. Salzsäure nicht in das bekannte p-Amino-symm.-m-xylenol, sondern in ein neues Aminoxylenol übergeht, das die Konstitution III. haben muß. An seiner Stelle wird beim Arbeiten mit starker Salzsäure oder mit PCl_5 als Hauptprod. eine Anhydrobase IV. erhalten. Die Konstitution des Aminoxylenols wurde noch durch Identifizierung seines N-Benzoylderivats mit dem aus o-Nitro-symm.-m-xylenolbenzoesäureester entstehenden bewiesen. Daß auch das Diketon II. keine Acetylgruppe in p-Stellung zum Hydroxyl enthält, ergibt sich aus dem Verhalten seines Kupplungsprod. mit Diazobenzol. Gegenüber dem Verhalten des symm.-m-Xylenolmethyläthers bei verschiedenen anderen Rkk. bildet das abnorme Verhalten bei der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese eine vorläufig unerklärliche Ausnahme.

Beide Ketone (I. u. II.) lassen sich in Oxime überführen, obwohl sich in beiden Fällen der Acetylrest zwischen zwei o-Substituenten befindet. Danach hindert anscheinend die OH-Gruppe die Oximierung weniger als ein Äthyl. Eine gewisse hindernde Wrkg. der o-Substituenten zeigt sich aber auch hier, indem die Oximierung nur bei Ggw. von überschüssiger Lauge stattfindet. Außerdem macht sich die Ggw. der beiden o-Substituenten darin geltend, daß das Oxim des Monoketons (I.) mit ungewöhnlicher Leichtigkeit die BECKMANNsche Umlagerung erleidet. Im Anschluß hieran wurden noch einige Verss. über die Oxime anderer aromatischer Oxyketone angestellt und dabei gefunden, daß in manchen Fällen die Angaben über mangelnde Fähigkeit zur Oximbildung wesentlich einzuschränken sind.



Experimentelles. *o*-Aceto-symm.-m-xylenolmethyläther. (Analog I.) Aus Xylenolmethyläther u. Acetylchlorid in CS_2 mit Aluminiumchlorid unter Kühlung. F. 48—49°, Kp.₁₄ 135°. — Oxim, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. Entsteht nur bei Ggw. von überschüssigem Alkali. Weiße Prismen aus Bzl. oder Toluol, F. 135°, ll. in A., Eg. u. w. Bzl., wl. in Bzn. u. PAe. — Semicarbazon, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$. Weißes, kryst. Pulver aus Bzl., F. 185°, ll. in A., Eg., Chlf., zwl. in Bzl., wl. in Ä. und Lg. Das vorstehend beschriebene Oxim liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat die Diacetylverb. des *o*-Amino-symm.-m-xylenolmethyläthers, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. (Analog III.) Farblose, flache Nadeln aus verd. Methylalkohol oder Bzn., F. 80—81°. — Monoacetylverb. des *o*-Amino-symm.-m-xylenolmethyläthers, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$. (Analog III.) Aus der Diacetylverb. mit wss. oder alkoh. Lauge. Aus dem Oxim des *o*-Aceto-symm.-m-xylenolmethyläthers mit Phosphorpentachlorid in Ä. oder beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr. Prismen aus Bzl. oder Nadeln aus W., F. 150,5°, ll. in h. A., Eg. und Bzl., wl. in Bzn. und PAe. Wird von sd. alkoh. Alkali nur schwer angegriffen. — *o*-Aceto-symm.-m-xylenol (I.). Aus Xylenolmethyläther u. Acetylchlorid in CS_2 mit Aluminiumchlorid ohne Kühlung. Krystalle aus Bzn. oder PAe., F. 57—58°, Kp.₁₈ 140—141°. (Essigsäureester des symm.-m-Xylenols. Aus dem Xylenol, Eg. und Phosphoroxychlorid, Kp.₁₅ 120°, Kp.₂₆ 130°. Liefert bei der Umlagerung mit Aluminiumchlorid ebenfalls vorstehende Verb.) — Oxim des *o*-Aceto-symm.-m-xylenols, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Mit Hydroxylamin bei Ggw. von überschüssigem Alkali. Nadeln oder Prismen aus verd. Methylalkohol oder Bzl., F. 143°. — Semi-

carbazon des *o*-Aceto-symm.-*m*-xyleneols, $C_{11}H_{15}O_3N_3$. Weiße Krystalle aus A. oder Bzl., F. 217—218°, wl. in k. Eg. u. A., swl. in Bzl. Das vorstehende Oxim liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vermutlich eine Triacetylverb. des *o*-Amino-symm.-*m*-xyleneols, ein Öl, das mit alkoh. Lauge verseift wird zur *N*-Acetylverb. des *o*-Amino-symm.-*m*-xyleneols, $C_{10}H_{13}O_3N$. (Analog III.) Schuppen aus W., F. 186—187°, ll. in A., zwl. in W., wl. in Bzl., Bzn. und PAe. Entsteht auch aus dem Oxim in Eg. mit etwas Essigsäureanhydrid beim Sättigen mit HCl. — *Athenyl-o-amino-symm.-m-xyleneol*, $C_{10}H_{11}ON$ (IV.). Aus dem Oxim des *o*-Aceto-symm.-*m*-xyleneols bei der BECKMANNschen Umlagerung mit PCl_5 oder beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr. In beiden Fällen entsteht daneben etwas Aminoxylenol. Nadeln vom F. 28,5°, Kp. 234—236°. Riecht durchdringend, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln aus W., F. 139° unter Zers., ll. in W. — $HgCl_2$ -Verb. Nadeln aus verd. Salzsäure, wl. in k. W. — *o*-Amino-symm.-xyleneol, $C_8H_{11}ON$ (III.). Aus dem Oxim des *o*-Aceto-symm.-*m*-xyleneols beim Erhitzen mit mäßig konz. Salzsäure. Nadeln aus Bzl., F. 158—159°, ll. in A. und Eg., l. in h. W. und Bzl., wl. in Bzn. u. PAe. — Nalzal, l. in W. Die Lsg. scheidet beim Stehen ein gelbes Oxydationsprod. ab. — Hydrochlorid. $C_8H_{11}ON, HCl$. Krystalle aus W. oder verd. Salzsäure, F. 270 bis 280°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. — *Dibenzoylverb.*, $C_{22}H_{19}O_3N$. Nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Weiße Nadeln aus Methylalkohol, F. 148 bis 149°, ll. in A., swl. in Bzn. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Lauge die *Monobenzoylverb.* $C_{15}H_{15}O_3N$. Krystalle aus Methylalkohol oder verd. A., F. 211 bis 212°, ll. in A. und Eg., wl. in Ä. und Lg. — *o,o*-Diaceto-symm.-*m*-xyleneol (II.). Aus symm.-*m*-Xyleneol oder dessen Methyläther und Acetylchlorid in CS_2 mit Aluminiumchlorid. Krystalle aus Methylalkohol. — *Dioxim*, $C_{12}H_{16}O_3N_2$. Mit Hydroxylamin bei Ggw. von überschüssigem Alkali. Weiße Platten aus Bzl., F. 173 bis 174°, ll. in A., Eg. und h. W., zwl. in k. Bzl., wl. in Bzn. und PAe. — *p*-Benzolazodiacetoxyleneol, $C_{15}H_{18}O_3N_2$ (V.). Aus dem Diacetoxyleneol mit Benzoldiazoniumchlorid und Alkali. Rubinrote, derbe Krystalle oder Nadeln aus Bzn. F. 138 bis 139°, ll. in Bzl. und Eg., zwl. in A., wl. in Bzn. und PAe. *Acetylverb.* des Azokörpers. $C_{20}H_{20}O_4N_2$. Orangefarbige Nadeln aus Methylalkohol oder Bzl., F. 139 bis 140°. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. in A. die *o*-Acetylverb. des *p*-Benzolhydraxoxyleneols, $C_{20}H_{22}O_4N_2$. (Analog V.) Weiße Nadeln aus A., F. 175—176°, ll. in Bzl. und Eg., wl. in A. und Bzn., unl. in Alkalien.

(Bearbeitet von A. Steinich.) *Symm. m-Xyleneol* liefert mit Chlf. und Natronlauge nebeneinander folgende beiden Verbb. *2-Oxy-4,6-dimethylbenzaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$. Weiße Nadeln aus stark verd. Methylalkohol, F. 48—49°. Riecht angenehm, ll. in allen organischen Lösungsmitteln, gelb l. in Alkali. Flüchtig mit Wasserdampf. $FeCl_3$ gibt Violettfärbung. — *4-Oxy-2,6-dimethylbenzaldehyd*, $C_9H_{10}O_2$. Derbe Prismen aus A., F. 190°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — *Methyläther* des 4-Oxy-2,6-dimethylbenzaldehyds. Weiße Nadeln aus PAe., F. 45—47°. — *o*-Nitro-symm.-*m*-xyleneol, $C_8H_9O_3N$. Aus dem Xyleneol durch Nitrierung. Citronengelbe Nadeln aus Lg. oder verd. Methylalkohol, F. 66°, ll. in den organischen Lösungsmitteln außer Lg. und PAe. Mit Wasserdampf flüchtig. — *Benzoylverb.* $C_{15}H_{13}O_3N$. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 160—170°. Farblose Prismen aus Lg., F. 71—72°. — *p*-Nitro-symm.-*m*-xyleneol, $C_8H_9O_3N$. Aus dem Xyleneol durch Nitrierung neben der *o*-Verb. Gelbliche Prismen aus Lg., F. 107—108°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — *p*-Nitroso-symm.-*m*-xyleneol, $C_8H_9O_2N$. Aus Xyleneol in alkal. Lsg. mit Natriumnitrit und Essigsäure. Bräunliche Prismen aus A., F. 182—183°, ll. in h. A. und Eg., wl. in Bzl. und Lg. — *p*(?)-*Monobrom-symm.-m-xyleneol*, C_8H_9OBr . Aus Xyleneol u. Brom in Eg. unter Kühlung. Flache Nadeln aus Lg. oder Bzl., F. 115—116°, ll. in A., Eg., Bzl., zwl. in Lg. Daneben entsteht *o,p*(?)-*Dibrom-symm.-m-xyleneol*,

$C_8H_8OBr_2$. Weiße Kryställchen aus PAe., F. 73—74°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. — *Tribrom-symm.-m-xylenol* entsteht in gleicher Weise, jedoch in konzentrierterer Lsg. mit der berechneten Menge Brom, F. 165—166°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1698—1716. 23/10. [8/10.] Marburg. Chem. Inst.) POSNER.

K. v. Auwers und E. Borsche, *Über die Bildung von Mono- und Disazoverbindungen aus Phenolen und Phenoläthern*. In einer früheren Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1275; C. 1914. I. 1883) ist gezeigt worden, daß die Kupplungsfähigkeit von Phenolen und Phenoläthern im allgemeinen mit der Zahl der in ihren Molekülen vorhandenen Alkylgruppen steigt, und daß hierbei den m-ständigen Alkylen die größte Wirksamkeit zukommt. Bisher waren aber nur ein- und zweifach alkylierte Phenole untersucht worden. Da jetzt für die bisher schwierig darstellbaren Tri- und Tetraalkylphenole eine neue Darstellungsweise gefunden worden ist, haben die Vff. die Unters. nun auch auf diese ausgedehnt. Solche Tri- und Tetraalkylphenole konnten aus den im vorstehenden Referat beschriebenen Mono- und Diacetoderivaten des symm. m-Xylenols durch Reduktion gewonnen werden. Außerdem wurden die von CLAISEN und EISLEB (LIEBIGS Ann. 401. 21; C. 1913. II. 1859) gewonnenen o-Allyl- und o,o-Diallyl-derivate des symm. m-Xylenols untersucht.

Bei den freien trisubstituierten Phenolen zeigte sich, daß das dritte Alkyl den Verlauf der Rk. nicht wesentlich beeinflußt, dagegen setzt eine o-ständige Acetogruppe das Kupplungsvermögen beträchtlich herab. Bei den vierfach substituierten wurde festgestellt, daß sie mit derselben Leichtigkeit kuppeln wie einfachere Phenole. Interessant ist, daß auch das Diaceto-symm.-m-Xylenol ohne jede Schwierigkeit mit Diazobenzol kuppelt, daß also auch zwei negative Gruppen in o-Stellung zum Hydroxyl der Kupplung nicht hinderlich sind. Die Äther der dreifach alkylierten Phenole vereinigen sich mit Azophorrot ebenso glatt, nur etwas langsamer als der Methyläther des symm. m-Xylenols. Dagegen erwies sich der Methyläther des o-Acetoxylenols als kaum reaktionsfähig. Die reaktionshemmende Wrkg. des negativen Radikals macht sich also beim Äther noch stärker geltend als beim freien Phenol. Durch ein viertes Alkyl wird die Kupplung der Phenoläther stark gehemmt, und das o,o-Diacetoxylenolmethyläther lieferte überhaupt keine Azoverb. Die Prüfung homologer Äther ergab keinen Unterschied den Methyläthern gegenüber.

Die Unters. zeigt, daß der günstige Einfluß von m-Substituenten auf das Kupplungsvermögen der Phenole und ihrer Äther auch für mehrwertige Phenole gilt, und daß ausschließlich m-ständige Alkyl- und Alkoxygruppen die charakteristische Erhöhung des Kupplungsvermögens bei Phenolen und Phenoläthern hervorzurufen vermögen. Eine Erklärung hierfür läßt sich zurzeit nicht geben. Bei der B. von Aminoazoverb. aus Aminen konnte ein charakteristischer Einfluß des m-ständigen Alkyls nicht festgestellt werden.

Experimenteller Teil. *Symm. m-Xylenolisopropyläther*, $C_{11}H_{16}O$. Aus dem Xylenol in Isopropylalkohol mit Natriumisopropylat und Isopropylbromid bei 100°. Farbloses Öl, Kp. 208—210°. — *Nitrobenzolzazo-symm.-m-xylenolisopropyläther*, $C_{17}H_{19}O_3N_3$. Aus vorstehender Verb. mit Azophorrot. Braunviolette Nadeln aus Lg., F. 92—93°, wl. in k. A., Bzn. und PAe., sonst ll. — *Symm. m-Xylenolallyläther*, $C_{11}H_{14}O$. Aus dem Xylenol beim Kochen mit Allylbromid und Natriumäthylat in A. Farbloses Öl, Kp.₁₁ 109°. — *p-Nitrobenzolzazo-symm.-m-xylenolallyläther*, $C_{17}H_{17}O_3N_3$. Aus vorstehender Verb. mit Azophorrot. Braunrote Nadeln aus Bzn., F. 102—103°. — *Methyläther des iso-Pseudocumenols*. Mit Dimethylsulfat. Kp. 213—216°. — *p-Nitrobenzolzaisopseudocumenolmethyläther*, $C_{16}H_{17}O_3N_3$. Aus vorstehender Verb. mit Azophorrot. Braunrote Blättchen, F. 130—132°. — *o-Aceto-*

symm.-m-xylenol liefert mit Benzoldiazoniumchlorid nebeneinander folgende beiden Verbb.: *p-Benzolazo-o-aceto-symm.-m-xylenol*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$. Orangefarbige Nadelchen aus PAe., F. 94° unscharf, ll. in Alkalien und in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *o,p-Dibenzolazo-o-aceto-symm.-m-xylenol*, $C_{22}H_{20}O_2N_4$. Braune Nadeln aus A., F. 169—170°, ll. in Eg. und Bzl., weniger in den übrigen Lösungsmitteln. Aus *o-Aceto-symm.-m-xylenolmethyläther* konnte mit Azophorrot keine Azoverb. isoliert werden.

o-Äthyl-symm.-m-xylenol (3,5-Dimethyl-2-äthylphenol), $C_{10}H_{14}O$. Aus *o-Aceto-symm.-m-xylenol* beim Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure. Fläche, weiße Nadeln aus PAe., F. 80—81°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in h. W. $FeCl_3$ gibt grünliche Färbung. — *Methyläther*, $C_{11}H_{16}O$. Mit Dimethylsulfat. Farbloses Öl, Kp.₁₀ 110°. — *p-Benzolazo-o-äthyl-symm.-m-xylenol*, $C_{16}H_{18}ON_2$. Rote Nadeln aus PAe., F. 119—120°. Im allgemeinen ll. — *o,p-Dibenzolazo-o-äthyl-symm.-m-xylenol*, $C_{22}H_{22}ON_4$. Braune, goldglänzende Nadeln aus A., F. 148—149°, ll. in Bzl. und Eg., zwl. in den meisten anderen Lösungsmitteln. — *p-Nitrobenzolazo-o-äthyl-symm.-m-xylenolmethyläther*, $C_{17}H_{19}O_3N_3$. Braunrote Nadelchen aus Bzn., F. 120—121°, ll. in Bzl. und Eg., zwl. in A., wl. in Bzn. und PAe.

o-Allyl-symm.-m-xylenol, $C_{11}H_{14}O$. Aus Xylenolallyläther durch Erhitzen. Kp.₁₇ 135—136°. Weiße Nadeln aus PAe., F. 50,5°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. $FeCl_3$ gibt keine Färbung. — *Methyläther*, $C_{12}H_{16}O$. Mit Dimethylsulfat. Farbloses Öl, Kp.₁₀ 116°. — *p-Benzolazo-o-allyl-symm.-m-xylenol*, $C_{17}H_{18}ON_2$. (Im Original steht irrtümlich $C_{18}H_{19}O_3N_3$. D. Ref.) Rote Nadelsetten aus PAe., F. 94—95°. — *o,p-Dibenzolazo-o-allyl-symm.-m-xylenol*, $C_{23}H_{22}ON_4$. Violettbraune Nadeln aus A., F. 132—133°. — *p-Nitrobenzolazo-o-allyl-symm.-m-xylenolmethyläther*, $C_{18}H_{19}O_3N_3$. Bläulich glänzende braune Nadeln aus Methylalkohol, F. 94—94,5°.

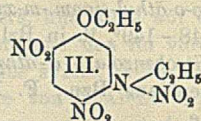
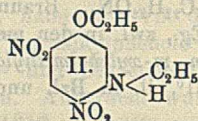
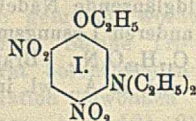
o,o-Diaceto-symm.-m-xylenolmethyläther, $C_{13}H_{16}O_3$. Mit Dimethylsulfat. Weiße Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 71—72°, ll. in den meisten organischen Mitteln. Liefert mit Azophorrot keine Azoverb. — *o,o-Diäthyl-symm.-m-xylenol*, $C_{12}H_{18}O$. Aus *o,o-Diacetoxylenol* beim Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure. Fläche, weiße Nadeln aus PAe., F. 88°, ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. $FeCl_3$ gibt keine Färbung. — *Methyläther*, $C_{13}H_{20}O$. Mit Dimethylsulfat. Gelbliches Öl, Kp.₁₀ 116—118°. — *Äthyläther*, $C_{14}H_{22}O$. Mit Natriumäthylat und Äthyljodid. Gelbes Öl, Kp. 254—255°. — *p-Benzolazo o,o-diäthyl-symm.-m-xylenol*, $C_{18}H_{22}ON_2$. Rote Nadelchen aus PAe., F. 126—128°. Im allgemeinen ll. — *p-Nitrobenzolazo o,o-diäthyl-symm.-m-xylenol*, $C_{18}H_{21}O_3N_3$. Braune Nadeln aus Bzn., F. 168 bis 170°, zll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *p-Nitrobenzolazoorcin-3-methyläther*, $C_{14}H_{13}O_4N_3$. Aus Orcinmonomethyläther und Azophorrot. Dunkelrote, bläulich glänzende Nadeln aus A. oder Eg., F. 225—226°, ll. in Bzl., h. A. und h. Eg., sonst zwl. — *p-Nitrobenzolazoorcindimethyläther*, $C_{15}H_{15}O_4N_3$. Analog aus Orcindimethyläther. Rotbraune Nadeln aus A., F. 100—101°, ll. in Bzl. und h. Eg., sonst wl.

p-Benzolazo-symm.-m-xylydin, $C_{14}H_{15}N_3$. Aus Xylydin und Benzoldiazoniumchlorid. Rote Nadeln aus Bzn., F. 67°, ll. in den meisten organischen Mitteln. — *p-Benzolazo-vic.-m-xylydin*, $C_{14}H_{15}N_3$. Braune, bläulich glänzende Nadelbüschel aus Bzn., F. 99—101°. — *p-Benzolazo-vic.-o-xylydin*, $C_{14}H_{15}N_3$. Rubinrote Prismen aus Bzn., F. 96,5—97,5°. Im allgemeinen ll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1716—30. 23/10. [8/10.] Marburg. Chem. Inst.)

POSNER.

Frédéric Reverdin, *Nitrierung des Diäthyl-m-phenetidins*. (Vgl. S. 740.) *Diäthyl-m-phenetidindin*, $C_{12}H_{19}ON$, durch 2-stünd. Erhitzen von *m-Phenetidin* mit C_2H_5Br auf dem Wasserbade, farbloses, sich am Licht u. an der Luft allmählich bräunend.

des Öl von charakteristischem Geruch, Kp. 286°, mischbar mit Eg. und A. Die Nitrierung dieses Prod. liefert im allgemeinen die gleichen Verbb. wie diejenige des Dimethyl-*m*-phenetidins, indessen gelang es nicht, das Dinitronitrosamin mit Sicherheit zu identifizieren, dafür wurde aber das Dinitrodiäthyl-*m*-phenetidin erhalten. Bei der Nitrierung des Äthylderivates ist die Ausbeute schlechter als beim Methylderivat, vor allem wird eine ziemlich große Menge öli-ger Nebenprod. erhalten. Wahrscheinlich bestehen letztere zu einem großen Teil aus dem Nitrosoderivat. — *Dinitro-4,6-diäthyl-m-phenetid*in, $C_{12}H_{17}O_5N_3$ (I.), aus 3 g Base, gel. in 25 ccm Eg., und 10 ccm HNO_3 , D. 1,52, unter Kühlung in einem Eis-Kochsalzgemisch, citronengelbe Nadeln oder Prismen aus Bzl. + PAe., F. 94°. Liefert bei der Nitrierung durch HNO_3 , D. 1,52, in Ggw. von Essigsäureanhydrid das Dinitro-4,6-äthylnitraminoäthoxybenzol-1, F. 112° (s. u.). — *Dinitro-4,6-monoäthylamino-3-äthoxybenzol-1*, $C_{10}H_{13}O_5N_3$ (II.), erhalten wie die vorhergehende Verb., aber mit



HNO_3 , D. 1,4, und darauffolgendem Erhitzen bis zum Auftreten nitroser Dämpfe (65–70°), flache, citronengelbe Nadeln aus A., F. 134°. — *Dinitro-4,6-äthylnitramino-3-äthoxybenzol-1*, $C_{10}H_{13}O_7N_4$ (III.), aus 3 g Base, gel. in 12 ccm Essigsäureanhydrid, u. 10 ccm HNO_3 , D. 1,52, unter Kühlung, wobei die Temp. unter Entw. nitroser Dämpfe auf 60–70° steigt, weißliche Nadeln aus Bzl., + Lg., F. 112°, geben die LIEBERMANNsche Rk. Liefert bei der Behandlung mit sd. Phenol Dinitro-4,6-äthylamino-3-äthoxybenzol-1, F. 134°. — Durch Behandeln des obigen Nitramins mit sd. alkoh. Kalilauge erhält man das *Dinitro-4,6-äthylamino-3-phenol-1*, $C_8H_9O_5N_3$ (IV.), gelbe Nadeln, F. 128–129°, l. in sd. W. Ba-Salz, braune, wl. Nadeln. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 40. 106–11. 15/8. [Juni.] Genf. Lab. f. organ. Chem. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Walter Krösche, *Über die Hydrierung von Nitrobenzoesäureestern in saurer Lösung. Methode zur Darstellung von hydrazobenzoesauren Estern.* Die Ansicht, daß die Reduktion aromatischer Nitrokörper in saurer Lsg. direkt zu Aminen führt, trifft nicht durchweg zu. Mit Zn-Staub in Eg. wurden aus *p*-Nitrobenzoesäureestern Gemische von Hydrazo- und Aminobenzoesaureestern, aus Nitrobenzol lediglich Azobenzol (höchstens 10% der Theorie) erhalten. Die Trennung der Aminobenzoesaureester von Hydrazo- und Azoester gelingt leicht durch die verhältnismäßig schwere Verseifbarkeit jener.

p-Hydrazobenzoesaureäthylester, $C_{18}H_{20}O_4N_2$ (vgl. MEYER u. DAHLEM, LIEBIGS Ann. 326. 333; C. 1903. I. 1130). Farblose Nadeln. F. 118°, an Luft allmählich unter Rötung oxydiert, ll. in Essigester, Chlf., Aceton und A., weniger in Ä. swl. in PAe., unl. in W. — *p*-Hydrazobenzoesaurementhylester, $C_{34}H_{48}O_4N_2$. Kleine, weiße Krystalle, an Luft durch Oxydation allmählich rot, F. 131°, zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. — *p*-Aminobenzoesaurementhylester, $C_{17}H_{25}O_2N$. Derbe, weiße Krystalle, F. 85–86°, ll. in A., Ä., Aceton, Essigester u. Chlf., schwerer in h. PAe., fast unl. in W. (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin. 11. 95–99. 1914. [1913.]

SPIEGEL.

H. Thoms, *Über japanisches Pfefferöl. Xanthoxylin* (Phloracetophenondimethyläther) findet sich zwar in den Ölen von Xanthoxylum alatum und Xanthoxylum Aubertia Cordemoy, aber nicht, wie STENHOUSE angab, in dem von Xanthoxylum

piperitum, dem echten japanischen Pfefferöl. Von diesem wurden aus nachweislich echten Früchten 4,33% gewonnen, die von M. DURUTTIS (vgl. folgendes Ref.) untersucht wurden. (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 11. 58—59. 1914. [1913.] SPIEGEL.

M. Duruttis, *Untersuchung des japanischen Pfefferöles (von Xanthoxylum piperitum D. C.)*. Das aus echten Früchten der genannten Art mit W.-Dämpfen erhaltene äth. Öl (vgl. vorsteh. Ref.) hatte D_{20}^{20} 0,890, $n_D = 1,47320$, $\alpha_D = +26,5^\circ$, 90% waren leicht, der Rest schwerer mit den Dämpfen flüchtig. Jene (D_{15}^{15} 0,8576) wurden bei gewöhnlichem Druck destilliert; es gingen drei Fraktionen, Kp. 175 bis 177°, 177—178° u. 180—184°, über. Die beiden ersten dürften nach Geruch und F. der Bromide, bezw. eines aus der ersten erhaltenen Nitrosochlorids wesentlich aus *Dipenten* und *Rechtslimonen* bestehen. In den höher siedenden Anteilen wurden freie *Palmitinsäure* und gebundene *Essigsäure* gefunden, *Luminaldehyd* und *Geraniol*, dieses in Esterform, wahrscheinlich gemacht. *Zimtsäuremethylester*, den SCHIMMEL & Co. (Geschäftsbericht April 1901. 58) in den angeblich auch von *Xanthoxylum piperitum* stammenden Wartarafrüchten gefunden haben, war in dem untersuchten Öle nicht vorhanden. (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 11. 60—63. 1914. [1913.] SPIEGEL.

O. A. Oesterle und E. R. Haugseth, *Zur Kenntnis des Salzbildungsvermögens natürlicher Chryszinderivate*. (Vgl. P. PFEIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1570; C. 1914. II. 30.) Rhein bildet mit Pyridin ein Salz der Zus. $R \cdot COOH \cdot Py$. Da letzteres, ebenso wie das Rhein selbst, in den meisten Lösungsmitteln swl. ist, konnte nicht ermittelt werden, ob das normale Salz beim Umkrystallisieren sich in ein saures Salz verwandelt. Beim Umkrystallisieren des *Chryszins* der *Chrysophansäure* und des *Aloeomodins* aus Pyridin findet eine Salzbildung nicht statt. Dagegen vermag das *Frangulaemodin* in Übereinstimmung mit den Beobachtungen PFEIFFERS, daß nur Oxyanthrachinone mit β -ständigen OH-Gruppen zu einer Salzbildung befähigt sind, mit Pyridin ein Salz zu bilden. Diese Eigenschaft des *Frangulaemodins* ist eine neue Stütze für die von OESTERLE vorgeschlagene Formel (nebensteh.). — Pyridinsalz des Rheins, $C_{14}H_8O_2(OH)_2COOH \cdot Py$, bräunlichgelbe Nadeln. — Pyridinsalz des *Frangulaemodins*, $C_{14}H_8O_2 \cdot CH_3 \cdot (OH)_3 \cdot Py$, kleine, orangefarbene Nadeln. (Arch. der Pharm. 253. 327—29. [9/6.] Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEEN.

O. A. Oesterle und E. R. Haugseth, *Über einige Derivate des Rheins*. Die Darst. des Rheins erfolgte durch Einw. von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 auf Aloin, die Reinigung des aus dem Acetat abgeschiedenen Rheins durch Krystallisation aus Methylal; F. 314°. Während ganz reines Rhein mit Thionylchlorid nur sehr schwer und unvollständig reagiert, läßt sich Rhein, welches Spuren von Pyridin enthält, durch Thionylchlorid leicht in *Rheinchlorid* verwandeln. Das Rheinchlorid wurde mit einigen Alkoholen in Rk. gebracht, u. auf diese Weise wurden folgende Ester dargestellt. — Rheinpropylester, $C_{14}H_8O_2(OH)_2 \cdot COOC_3H_7$, bräunlichgelbe Krystalle aus Eg., F. 145°, l. in den organischen Lösungsmitteln. Acetat, $C_{14}H_8O_2(OCOCH_3)_2 \cdot COOC_3H_7$, gelbe Nadeln aus A., F. 178°, l. wie die vorhergehende Verb., unl. in k. verd. Natronlauge. — Rheinisopropylester, gelbbraune Krystalle aus verd. A., F. 181°, l. in den organischen Lösungsmitteln. Acetat, hellgelbe Nadeln aus A., F. 190°, l. in A., Ä., Eg., unl. in PAe. — Rheinisobutylester, $C_{14}H_8O_2(OH)_2 \cdot COOC_4H_9$, gelbe Nadeln aus A., F. 153°, l. in A., Ä., Chlf., Eg. Acetat, $C_{14}H_8O_2(OCOCH_3)_2 \cdot COOC_4H_9$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 169°, l. in A., Eg., Bzl., wl. in Ä., unl. in

PAe. — Rheinphenylester, $C_{14}H_5O_2(OH)_2 \cdot COOC_6H_5$, gelbe Nadeln aus PAe. oder Eg., F. 215°, l. in A., Eg., Bzl. Acetat, $C_{14}H_5O_2(OCOCH_3)_2 \cdot COOC_6H_5$, gelbe Nadeln aus A., F. 176°, l. in A., Eg., Bzl., wl. in Ä., unl. in PAe. — Der Rheinbenzylester war nicht in reiner Form zu erhalten. Acetat, $C_{14}H_5O_2(OCOCH_3)_2 \cdot COOC_2H_7$, citronengelbe Nadeln aus A., F. 203°, l. in A., Ä., Eg., Bzl. (Arch. d. Pharm. 253. 330—34. 25/8. [9/6.] Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

O. A. Oesterle und E. R. Haugseth, *Zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit α -ständiger Hydroxylgruppen in Anthrachinonderivaten*. Bei der Unters. natürlich vorkommender Chryszazinderivate wurde wiederholt beobachtet, daß die beiden α -ständigen, in der 1,8-Stellung befindlichen OH-Gruppen sich in ihrer Reaktionsfähigkeit nicht gleich verhalten. So liefert Rhein bei der Einw. von Chloressigester die Verb. $C_{14}H_5O_2(OH)(OCH_2COOC_2H_5) \cdot COO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Frangulaemodin, wo anstatt des zu erwartenden Trim besten Falle ein Diglykolsäurederivat entsteht. Um Aufschluß darüber zu erhalten, ob die verschiedene Reaktionsfähigkeit der beiden in 1,8-Stellung befindlichen OH-Gruppen in Chryszazinderivaten auf eine Beeinflussung durch die Seitenkette zurückzuführen ist, haben Vff. das Chryszazin selbst in dieser Richtung untersucht. Aus dem Verhalten des Chryszazins bei der Salzbildung, aus dem Verhalten gegen Chloressigester und bei der Methylierung läßt sich der Schluß ziehen, daß die beiden in 1,8-Stellung befindlichen OH-Gruppen in ihrer Reaktionsfähigkeit nicht gleich sind, und daß der Grund dieser Erscheinung nicht in der Beeinflussung durch eine Seitenkette zu suchen ist. Eine Erklärung bietet eine vor kurzem von P. PFEIFFER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1570; C. 1914. II. 30) geäußerte Annahme, wonach in Anthrachinonderivaten mit α -ständigen Hydroxylen das H-Atom des α -Hydroxyls koordinativ an ein Carbonylsauerstoffatom gebunden ist (innere Komplexsalzbildung) und dadurch in seiner Reaktionsfähigkeit geschwächt wird.

Wird *Chryszazin* in w. 5%ig. Kalilauge gel. und die Lsg. mit 50%ig. K_2CO_3 -Lsg. versetzt, so entsteht ein aus mkr., orangeroten Nadeln bestehender Nd. des Monokaliumsalzes, $C_{14}H_6O_2K + 1,5H_2O$, welches in A. wl. ist und bei 100—105° violettkupferglänzend wird. Dess Salz verändert sich offenbar an der Luft und in Berührung mit W. — Chloressigsäureäthylester wirkt auf Chryszazin in Ggw. von KOH unter B. des Monoglykolsäureäthylesters, $C_{14}H_6O_2(OH) \cdot OCH_2 \cdot COOC_2H_5$, gelbe Nadeln aus Chlf. + A., F. 198°, ll. in Ä., Chlf., Eg., Bzl., fast unl. in A., völlig unl. in PAe. Acetat, $CH_3 \cdot COO \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot OCH_2 \cdot COOC_2H_5$, kanariengelbe Nadeln, F. 144°, ll. in A., Chlf., Bzl., Eg., unl. in Ä. und PAe. Chryszazinmonoglykolsäure, $OH \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot OCH_2 \cdot COOH$, durch Verseifen des Acetats mit k. 3%ig. Natronlauge, gelbe, mkr., sechseckige Blättchen aus A., F. 236°, swl. in A., Ä., Chlf., Bzl., Eg. — Bei der Methylierung des Chryszazins durch Dimethylsulfat in Ggw. von Kalilauge in annähernd stöchiometrischen Verhältnissen wird ausschließlich der Monomethyläther, $C_{14}H_6O_2(OH) \cdot OCH_3$, orangegelbe Nadeln aus A., F. 198°, l. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in PAe., gebildet. Acetat, $CH_3COO \cdot C_{14}H_6O_2 \cdot OCH_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 208°. Dagegen entsteht bei Anwendung von Dimethylsulfat in großem Überschuß in der Hauptsache der Dimethyläther, $C_{14}H_6O_2(OCH_3)_2$, goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 221°, l. in A., Bzl., Eg., unl. in Ä., PAe. und h. Natronlauge. (Arch. der Pharm. 253. 335—41. 25/8. [6/7.] Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

William Küster und Hugo Bauer, *Über das Hämatoporphyrin*. IV. Mitteilung. (III. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 86. 51; C. 1913. II. 1223.) Mit den zuletzt von KÜSTER u. DEIHLE (l. c.) veröffentlichten Befunden stehen Angaben von WILLSTÄTTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 424; C. 1913. II. 1979) teilweise in Widerspruch. WILLSTÄTTERS Vermutung, daß die angebliche Abspaltung

von W. aus Hämatoporphyrin durch Aceton tatsächlich erst durch das Trocknen der Präparate bei 120° erfolgt sei, wurde durch Wiederholung der Versuche mit Unterstützung von G. Pröger geprüft. Die Analyse von Präparaten vor u. nach Behandlung mit Aceton unter Vermeidung des Trocknens bei höherer Temp. ergab keine einwandfreien Zahlen; sie sprachen teils für, teils gegen Abspaltung von W.

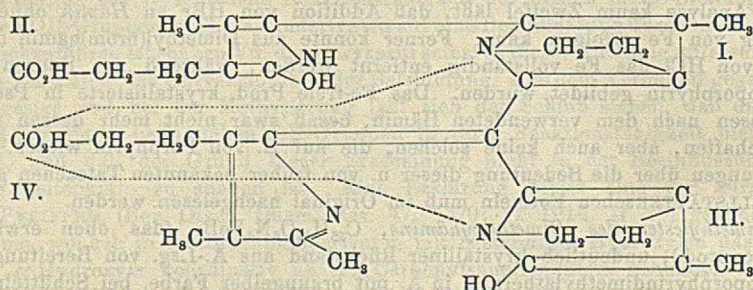
Bezüglich des *Dimethyläthers des Hämatoporphyrins*, $C_{36}H_{42}O_6N_4$, gab Wiederholung des Vers. unter Ersatz der früher benutzten HCl zur Verseifung des Tetramethylhämatoporphyrins durch 10%ig. HBr Bestätigung der WILLSTÄTTERSchen Angabe, einen prächtig krystallisierten, nicht schm. Ä. Das frühere Präparat muß also unrein gewesen sein. — Der Dimethyläther bindet in wss. Lsg. nur $2NH_3$. Er wird durch Diazomethan leicht und glatt wieder in das Tetramethylderivat verwandelt. Bei Oxydation liefert er neben fast 2 Molekeln Hämatinsäure ein methoxyliertes Imid, das vorerst allerdings nur in geringer Ausbeute erhalten wurde. — *Ag-Salz*, $Ag_3C_{36}H_{39}O_6N_4$. Aus dem NH_3 -Salz.

Bei Darst. des Dimethyläthers wurde ein Fe-haltiges Zwischenprod. gewonnen, dessen Analyse kaum Zweifel läßt, daß Addition von HBr an *Hämin* ohne Abspaltung von Fe erfolgen kann. Ferner konnte aus Dimethyl(brom)hämin durch Einw. von HCl das Fe vollständig entfernt werden, während nur Spuren von Hämatoporphyrin gebildet wurden. Das Fe-freie Prod. krystallisierte in Pseudomorphosen nach dem verwendeten Hämin, besaß zwar nicht mehr dessen saure Eigenschaften, aber auch keine solchen, die auf B. von Porphyrin wiesen. Die Erörterungen über die Bedeutung dieser u. von früher bekannten Tatsachen gegen die WILLSTÄTTERSchen Formeln muß im Original nachgelesen werden.

Dimethylester des Dimethoxyhämins, $C_{38}H_{44}O_6N_4FeBr$ (das oben erwähnte Zwischenprod.), undeutlich krystalliner Rückstand aus Ä.-Lsg. von Bereitung des Hämatoporphyrindimethyläthers, l. in Ä. mit braungelber Farbe, bei Schütteln mit HCl braunrot. Nicht verseifbar durch wss. NaOH, aber bei Erwärmen mit NaOH in CH_4O . Das Verseifungsprod. wird bei Fällung aus CH_4O durch HCl wieder verestert zu $C_{38}H_{44}O_6N_4FeCl$, undeutlich krystallisiert aus Ä. — *Imid*, $C_8H_{11}O_3N$, bei Oxydation von Hämatoporphyrindimethyläther mit CrO_3 in 20%ig. H_2SO_4 . Krystalle aus W., F. 59°, enthält $1OCH_3$. Schwer verseifbar. — *Säure* $C_8H_{12}O_5$ durch Verseifung aus dem vorigen. Fast farbloses Öl, zweibasisch. $Ag_2C_8H_{10}O_5$ farblose Nadeln. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 172—90. 12/6. [28/4.] Stuttgart. Lab. f. organ. Chem. d. Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe*. VIII. Mitteilung. *Über das Bilirubin*. Nach Versuchen von H. Bauer, K. Reihling und A. Schwaderer †. (VII. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 58; C. 1914. II. 404.) Die schon früher gemachte Annahme, daß im Bilirubin ein Gemisch zweier Modifikationen vorliege, wird bestärkt durch die Beobachtungen beim Umkrystallisieren aus Dimethylanilin u. bei Darst. des NH_4 -Salzes. Bei jenem kommen nur etwa $\frac{2}{3}$ der angewandten Bilirubinmenge krystallisiert zur Abscheidung, während das letzte $\frac{1}{3}$ verändert wird. Bei Gewinnung von Bilirubinammonium beträgt die Ausbeute an krystallisiertem, luftbeständigem Material etwa $\frac{1}{2}$ der verwendeten Menge, wenn beliebig lange aufbewahrtes Bilirubin benutzt wird, aber 76% bei Verwendung von Bilirubin, das durch Kochen der NH_4 -Verb. mit Chlf. erhalten wurde. Die Mutterlaugen enthalten bei diesem Verf. wahrscheinlich die zweite Modifikation als ll. NH_4 -Salz. Stellt man daraus wieder „Bilirubin“ her, so besteht es aus 3 Anteilen. Ein Teil löst sich nicht mehr in Chlf., ist fast schwarz, weitgehend durch Oxydation während der Operationen verändert. Der in Chlf. gel. Farbstoff enthält darin sll. Teile, die sich auch in $NaHCO_3$ lösen, also die „aci“-Form vorstellen, während der in Chlf. schwerer l. Teil sich nur in Na_2CO_3 löst. Nach allem scheint

die Ketoform die beständigere. In ihr ist nur ein CO_2H frei, denn das prächtig krystallisierende $\text{NH}_4\text{-Salz}$ enthält nur 1NH_3 . Das zweite CO_2H muß durch basische Gruppen intramolekular abgesättigt sein, wofür die Pyrrolkomplexe aus verschiedenen Gründen nicht in Betracht kommen. Es wird eine Brückenbindung durch 2 C-Atome angenommen, wie sie WILLSTÄTTER für Hämin gefordert hat, die dort aber unwahrscheinlich ist. Das hiermit verbundene Auftreten von Pyridinringen erklärt die basischen Eigenschaften des Bilirubins und seine Leichtaufspaltbarkeit. Damit dürfte auch das vom Hämin abweichende Verhalten gegenüber Eg.-HBr zusammenhängen. Bilirubin geht darin langsam unter Dunkelviolettffärbung in Lsg. Behandelt man dann nach Abdestillieren des Eg. den Rückstand mit CH_4O , so erhält man keinen Dimethyläther, sondern einen dunkelblauen, Bräuhaltigen Körper. Die Blaufärbung ist wahrscheinlich lediglich auf Wrkg. der S. zurückzuführen, ähnlich wie bei Lösen in Mono- oder Trichloressigsäure; es dürfte eine neue, Farbe bedingende Bindung, etwa durch Abspaltung zwischen dem CH_2 des Pyrrolringes IV. und dem O des Ketopyrrolringes III., entstehen.



Bilirubin $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4$ (Enolform).

Die Anwesenheit zweier Carboxyle wurde durch Einw. von Diazomethan erwiesen, wobei außer Dimethylierung Addition von Diazomethan erfolgt. Dimethylierung tritt auch durch $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ in stark alkal. CH_4O -Lsg. u. durch $\text{CH}_4\text{O} + \text{HCl}$ ein. Das obige Bild soll die Einw. von SS. verschiedener Stärke erklären. Diese üben Einfluß auf Bilirubin derart aus, daß der Luft- O_2 rascher einwirkt. Wahrscheinlich liegt im Bilirubin ein inneres Salz vor. Nach Lsg. der inneren Salzbindung zwischen CO_2H des Ringes IV. und N des Ringes III. könnte eine Aufspaltung des in diesem vorhandenen Pyridinringes in der Weise eintreten, daß der H des OH zum N wandert. Dann entsteht intermediär ein Keten, das sich sofort verändern muß, z. B. durch Kondensation unter Austritt von W. mit CH_3 des Komplexes IV. Zugleich muß O-Aufnahme eintreten.

Mit HCl entsteht in Chlf. ein prächtig kantharidenartig glänzendes Salz, $(\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4)_2 \cdot 3\text{HCl}$. — *Bilirubinammonium*, $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{N}_4 \cdot \text{NH}_3$, bei der Einw. von trockenem NH_3 auf Mischung von Bilirubin und CH_4O , krystallisiert in Kältemischung in braunroten Nadeln, l. in NaHCO_3 -Lsg., verliert beim Erhitzen allmählich NH_3 , ebenso beim Kochen mit Chlf. — Mit SnCl_4 und AlCl_3 gibt Bilirubin *Additionsverb.* (Ketoncharakter), aus denen es aber nicht unverändert zurückgewonnen werden kann. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 136—62. 12/6. [28/4.] Stuttgart. Lab. f. organ. Chemie d. Techn. Hochschule)

SPiegel.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis der Gallenfarbstoffe*. IX. Mitteilung. Über die Bildung von Gallensteinen. Nach Verss. von K. Reihling. (VIII. Mitteilung s. vorst. Ref.) Außer Bilirubin finden sich in Gallensteinen des Rindes noch andere gefärbte Stoffe, von denen ein Teil in A., ein anderer in Eg. l. ist.

Der letzte, früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 297; C. 1906. I. 1498) als *Choleprasin* bezeichnet, lieferte bei Hydrolyse mit HCl Histidin und einen durch SS. nicht spaltbaren Teil, der bei Oxydation mit HNO_3 Hämatinsäure gab. Diese wurde auch aus dem in A. l. Teile, einem durch PAe. nicht trennbaren Substanzgemisch, durch CrO_3 erhalten. Beide sind daher, ebenso wie Bilirubin und wahrscheinlich auch das in allen Mitteln unl. sogenannte Bilihumin, als Derivate der prosthetischen Gruppe des Hämoglobins anzusprechen. Das Auftreten des Histidins im Choleprasin läßt dieses als Abkömmling des Globins erscheinen, wobei wahrscheinlich nur Tyrosin und Tryptophan verändert sind, während andere Bausteine, Valin, Leucin, Prolin, Cystin, noch vorhanden zu sein scheinen. Als Bestandteile der untersuchten Stoffe wurden ferner *Fettsäuren* und wachstartige *Ester* erkannt. Die Umwandlung des Hämoglobins in Gallenfarbstoffe scheint in der Weise zu erfolgen, daß die prosthetische Gruppe eine Oxydation, das Globin gleichzeitig eine Reduktion erfährt.

Der bei Hydrolyse des Choleprasins zurückbleibende unl. Rückstand ähnelt dem Bilinigrin und Bilihumin. Die aus den wachstartigen Estern erhaltenen SS. und Alkohole konnten mit bekannten bisher nicht identifiziert werden. Ein solcher Ester (aus Choleprasin) vom F. 57° , gelbe Nadeln, lieferte bei Verseifung einen *Alkohol* in fast farblosen Nadeln, F. $51,5^\circ$, und SS., deren in w. Hexan l. Anteil bei 40° schmolz. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 163—71. 12/6. [28/4.] Stuttgart. Lab. f. organ. Chemie d. Techn. Hochschule.) SPIEGEL.

Maximilian Göttler, *Über den a,b-Diantipyrylharnstoff, seine Derivate und physiologischen Eigenschaften*. Bei dem Vers. zur Herst. von Antipyrylharnstoffchlorid aus Phosgen u. 4-Aminoantipyryrin wurde der *symmetrische a,b-Diantipyrylharnstoff* erhalten. Das primäre Reaktionsprod. ist das Antipyrylharnstoffchlorid, das sich auch in geringer Menge im Reaktionsgemisch nachweisen läßt. — *a,b-Diantipyrylharnstoff*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Man gibt eine ca. 50° w. Lsg. von 4-Aminoantipyryrin in Toluol zu einer 20% ig. Phosgentoluollsg. u. kocht den sich ausscheidenden gelben bis scharlachroten, voluminösen Nd. mit der Lsg., wobei HCl entweicht, und der Nd. sich zu einem braunen Harz zusammenballt. Aus diesem erhält man nach dem Abgießen der Toluollsg. durch Behandeln mit W. und verd. Sodalsg. die freie Base. Die Toluollauge gibt neben einigen Kryställchen des Harnstoffes geringe Mengen eines gelben Öles, das wohl aus Antipyrylharnstoff besteht, da es mit A. Antipyrylurethan liefert. Auch bei der B. des Diantipyrylharnstoffes entsteht primär ein dem im DRP. 114025 (C. 1900. II. 930) beschriebenen ähnliches Additionsprod. Wird der zuerst ausfallende voluminöse Nd. abfiltriert, unter Luftabschluß getrocknet und mit A. übergossen, so entwickelt sich CO_2 , und aus der alkoh. Lsg. krystallisiert salzsaures Aminoantipyryrin; die alkoh. Mutterlauge des letzteren gibt mit W. und Soda nur wenig Diantipyrylharnstoff. Die B. des Antipyrylharnstoffchlorids, bezw. des Diantipyrylharnstoffes erfolgt also erst durch weitere Einw. von COCl_2 auf das Additionsprod. Der Diantipyrylharnstoff krystallisiert aus Methylalkohol; F. $259\text{—}260^\circ$; ll. in Chlf., Eg., wl. in A., swl. in W., unl. in Ä. und Bzl., sl. in NaJ-Lsg. Beim Erwärmen mit MILLONs Reagens tritt erst Gelbfärbung, dann Rotfärbung unter Abscheidung eines schmutzigen Nd. ein. Die geringsten Spuren in W. gelöst färben FeCl_3 tiefrot; auch bei schwach mineralisauren Lsgg. gelingt die Rk. noch, während größere Säuremengen sie verhindern. — $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_6, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Olivgrüne Nadeln aus A., verwittert an der Luft und wird kupferrot, F. $225\text{—}226^\circ$. Das alkoholfreie Salz schm., aus Eg. umkrystallisiert, bei $210\text{—}211^\circ$. Spaltet beim Erhitzen mit W. J ab. — *Monophenyldiantipyrylharnstoff*, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_3$. Aus Diantipyrylharnstoff und Anilin bei $170\text{—}175^\circ$ oder neben

und 12,6 g Oxymethylencyclohexan in A. in Ggw. von 2 ccm Piperidin oder Diäthylamin bei 35° während des Stehens über Nacht; das Gemisch ist nur sehr schwer zu trennen; als einziges Prod. entsteht es aus 12,6 g Oxymethylencyclohexanon, 11,3 g Cyanessigester und 50 ccm 11%ig. alkoh. NH₃ bei 35–40° in 2 Tagen oder aus Oxymethylencyclohexanonamid u. Cyanessigester in A. in Ggw. von Diäthylamin; Krystalle aus Eg., schm. nicht bis 290°, swl. in sd. W., zl. in A., ll. in sd. Eg., l. in konz. HCl und Alkalien. — *3-Cyan-9-methoxyoctahydro-2-chinolon*, C₁₁H₁₄O₂N₂, aus der Oxyverb., Natriumäthylat in A. und CH₃J beim Erhitzen in 20 Minuten, Nadeln aus schwach verd. A., F. 247°, unl. in Alkali. — *3-Cyanhexahydro-2-chinolon*, C₁₀H₁₀ON₂ (II.), aus 3-Cyan-9-oxooctahydro-2-chinolon bei mehrstdg. Erhitzen mit Eg. auf 200–210° oder aus Natriumcyanacetamid (1,68 g Cyanacetamid), in A. aufgeschlämmt, u. 3,36 g Acetoxymethylencyclohexanon beim Stehen über Nacht, Prismen aus schwach verd. Eg., F. 249° (Zers.), dem Aldol sehr ähnlich. — *Hexahydro-2-chinolon-3-carbonsäure*, C₁₀H₁₁O₃N (III.), aus 3-Cyan-9-oxooctahydro-2-chinolon oder 3-Cyanhexahydro-2-chinolon in 80%ig. H₂SO₄ bei 1¼-stdg. Erhitzen oder bei 1½-stdg. Erhitzen mit rauchender HCl auf 120–130°, farblose Nadeln aus A., F. 266–267° unter Zerfall in CO₂ u. 2,3,5,6,7,8-Hexahydro-2-chinolon, C₉H₁₁ON (IV.), Krystalle aus stark verd. A., F. 202–204°, kann unter vermindertem Druck unzers. destilliert werden; schwach basisch; unl. in Alkali; FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. tief rot; entfärbt KMnO₄; bei aufeinander folgenden Destst. mit Zn-Staub im H-Strom u. mit PbO entsteht Chinolin. — *2-Chlor-5,6,7,8-tetrahydrochinolin*, C₉H₁₀NCl, aus 2 g 2,3,5,6,7,8-Hexahydro-2-chinolon beim Erhitzen mit 14 g PCl₅ und etwas POCl₃ in 20 Minuten, Öl, mit Dampf flüchtig.

3-Cyan-9-oxo-7-methyloctahydro-2-chinolon, C₁₁H₁₄O₂N₂, aus 3-Methyloxymethylencyclohexanon u. Cyanacetamid in Ggw. von Diäthylamin oder alkoh. NH₃, Krystalle aus Eg., F. 272° (Zers.). — *3-Cyan-7-methylhexahydro-2-chinolon*, C₁₁H₁₂ON₂ (VI.), wie die Aldolverb. in Ggw. von mehr Diäthylamin oder aus dieser beim Erhitzen mit Eg. auf 200–210°, Krystalle aus verd. Eg., F. 255–256° nach dem Sintern bei 248°. — *7-Methylhexahydro-2-chinolon-3-carbonsäure*, C₁₁H₁₃O₃N, aus 3-Cyan-9-oxo-7-methyloctahydro-2-chinolon oder 3-Cyan-7-methylhexahydro-2-chinolon beim Erhitzen mit 80%ig. H₂SO₄, Nadeln aus A., F. 259° unter Zerfall in CO₂ und *7-Methylhexahydro-2-chinolon*, C₁₀H₁₃ON, Nadeln aus W., F. 192–193°. — *α-Cyan-β-2-keto-4-methylcyclohexylidenpropionsäureäthylester*, C₁₃H₁₇O₃N (V.), aus 15 g 3-Methyloxymethylencyclohexanon u. 12 g Cyanessigester in Ggw. von 12 Tropfen Diäthylamin bei 40°, Krystalle, F. 184–185°, l. in organ. Fl., unl. in SS., Alkalien; FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. tiefrot; bei der Hydrolyse mit konz. H₂SO₄ oder alkoh. KOH entsteht 7-Methylhexahydro-2-chinolon-3-carbonsäure; beim Erhitzen der alkoh. Lsg. mit Hydrazinhydrat entsteht das *Hydrazid* C₁₁H₁₅O₂N₃, Krystalle aus A., F. 263–265° (Zers.).

4-Methyloxymethylencyclohexanon, Kp._{25–27} 108–109°, kondensiert sich mit Cyanacetamid in Ggw. von Diäthylamin zu *3-Cyan-6-methylhexahydro-2-chinolon*, C₁₁H₁₃ON₂, Krystalle aus verd. Eg., F. 229° nach dem Sintern bei 223°; in Ggw. von alkoh. NH₃ entsteht *3-Cyan-9-oxo-6-methyloctahydro-2-chinolon*, C₁₁H₁₄O₂N₂, Krystallpulver aus schwach verd. Eg., schm. nicht bis 290°; bei der Hydrolyse mit 80%ig. H₂SO₄ geben beide *6-Methylhexahydro-2-chinolon-3-carbonsäure*, C₁₁H₁₃O₃N, F. 284° unter Zerfall in CO₂ und *6-Methylhexahydro-2-chinolon*, C₁₀H₁₃ON, F. 205 bis 206°. — *3-Cyan-8-methylhexahydro-2-chinolon*, C₁₁H₁₂ON₂, aus *2-Methyloxymethylencyclohexanon*, Kp.₃₉ 112–114°, u. Cyanacetamid in Ggw. von Diäthylamin, Prismen aus verd. Eg., F. 242° nach dem Erweichen bei ca. 233°; liefert bei der Hydrolyse *8-Methylhexahydro-2-chinolon-3-carbonsäure*, C₁₁H₁₃O₃N, F. 260–261° unter Zerfall in CO₂ u. *8-Methylhexahydro-2-chinolon*, C₁₀H₁₃ON, F. 142°. — *3-Cyan-5-methyl-8-isopropylhexahydro-2-chinolon*, C₁₄H₁₉ON₂ (VII.), aus Oxymethylenmenthon

u. Cyanamid in Ggw. von Diäthylamin, Prismen aus verd. Eg., F. 227—228° (Zers.) nach dem Sintern bei 215°, gibt bei der Hydrolyse *5-Methyl-8-isopropylhexahydro-2-chinolon-3-carbonsäure*, $C_{14}H_{19}O_3N$, Tafeln, F. 182—184°.

3-Cyan-5-methyl-6-äthyl-2,3-dihydropyridon, $C_9H_{10}ON_2$ (VIII.), aus Diäthylmethylketon und Cyanamid in Ggw. von Diäthylamin, Krystalle aus konz. HCl, F. 230—231°, liefert bei der Hydrolyse mit H_2SO_4 *5-Methyl-6-äthyl-2,3-dihydropyridon-3-carbonsäure*, $C_9H_{11}O_3N$, F. 287—288° unter Zerfall in CO_2 und *5-Methyl-6-äthyl-2-oxypyridin*, Prismen, F. 141° nach dem Trocknen über H_2SO_4 , gibt mit $FeCl_3$ eine rote Färbung. — 16,5 g Äthoxymethylenacetessigester und 10 g Cyanessigester kondensieren sich in Ggw. von 30 ccm konz. wss. NH_3 bei gewöhnlicher Temp. in 3 Tagen zu *6-Oxy-5-cyan-2-methyl-3-carbonsäureäthylester*, farblose Krystallmasse, F. 212—213° (vgl. ERRERA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2969; C. 1900. II. 1200). — Verb. $C_9H_8O_2N_2$, aus Natriumcyanacetamid, in A. aufgeschlämmt, und Äthoxymethylenacetylaceton bei 12-stdg. Stehen, Krystalle aus verd. A., F. 229—230°; *Methyläther*, $C_{10}H_{10}O_2N_2$, farblose Tafeln aus A., F. 170°; *Äthyläther*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, Nadeln aus verd. A., F. 110°, l. in sd. W.; erhitzt man Verb. $C_9H_8O_2N_2$ mit konz. HCl auf 125—130°, so entsteht die *Säure* $C_9H_9O_4N$, Krystalle aus schwach verd. Eg., F. 242—243°. — Dibenzalcylohexanon kondensiert sich mit Natriumcyanamid in A. zu Verb. $C_{22}H_{22}O_2N_2$, farblose Prismen aus schwach verd. Eg., F. 262—263° wl. in A., unl. in Ä., Bzl., unl. in SS., Alkalien, gibt bei 4-stdg. Erhitzen mit rauchender HCl Verb. $C_{22}H_{21}ON$, Nadeln aus A., F. 248—249°, unl. in SS., wss. Alkalien, gibt mit $FeCl_3$ eine tief rote Färbung. — Verb. $C_{18}H_{14}O_2N_2$, aus Styrylmethylketon und Natriumcyanacetamid in A., F. 257—258°, unl. in SS., Alkalien; aus Styrylmethylketon u. Cyanacetamid in verd. A. entsteht in Ggw. von Diäthylamin unter Verlust von 2 H Verb. $C_{18}H_{10}ON_2$, Nadeln aus verd. Eg., F. 276° (Zers.), deren *Methyläther*, $C_{14}H_{12}ON_2$, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 146°, bildet. — Ob die aus Acetylcyclohexanon u. Cyanamid in wss. A. in Ggw. von Diäthylamin bei kurzem Erhitzen auf 60° entstehende Verb. $C_{11}H_{12}ON_2$, Nadeln aus schwach verd. Eg., wird bei ca. 280° dunkel, schm. nicht bis 290°, l. in Alkali, ein Chinolin- oder Isochinolinderivat ist, steht noch nicht fest; sie liefert bei 3-stdg. Erhitzen mit rauchender HCl auf 150—160° Verb. $C_{10}H_{13}ON$, Krystalle aus A., F. 235°, gibt mit $FeCl_3$ eine tief rote Färbung. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1347—67. Sept. [31/5.] South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Herm. Pauly, *Zur Kenntnis der Diazoreaktion des Eiweißes*. Es wird zunächst über die Geschichte und Bedeutung der Diazoreaktion berichtet, die bekanntlich an die Histidin- und Tyrosinkomponente der Eiweißkörper geknüpft ist. Es war wünschenswert, die Zus. der dabei mit Diazobenzolsulfosäure entstehenden Azofarbstoffe zu kennen; diese sind aber wegen ihrer erheblichen Löslichkeit schwer zu reinigen. Sehr geeignet sind aber die in W. wenig l., anscheinend sofort rein herauskommenden Farbstoffe mit Diazobenzolarsinsäure, die aus dem Atoxyl, dem Na-Salz der Arsanilsäure, leicht bereitet werden kann. Sowohl Tyrosin wie auch Histidin treten mit ihr im Verhältnis 1:2 zusammen. Die Beständigkeit der Farbstoffe beim Kochen mit verd. HCl läßt auf Bindung an Kern-C schließen, ebenso der kräftige Farbenton und die deutlich amphotere Natur. Die Nuance gleicht der der entsprechenden Sulfosäuren. Der Farbstoff aus Tyrosin färbt auf Seide aurantiaähnlichen Goldton, der aus Histidin stark nach Rot neigendes mattes Gelb. Die Ausbeute bei B. der Farbstoffe erreicht kaum 20% der Theorie. Die reichliche N-Entw. sowohl bei der Entstehung als bei der Abscheidung durch SS. deutet auf Nebenreaktionen. Beide Farbstoffe sind hellbraun, mikrokrystallin, swl. in W., unl. in organischen indifferenten Mitteln, in HCl (> 6-n.) l. mit gelbbrauner, in

Alkalien mit kräftig roter Farbe. Die Verss. wurden mit Unterstützung von **Karl Lockemann** ausgeführt.

Tyrosin-bis-azobenzolarsinsäure, $C_6H_5O_2N(N:N \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2)_2 + 2H_2O$. — *Histidin-bis-azobenzolarsinsäure*, $C_6H_7O_2N_3(N:N \cdot C_6H_4 \cdot AsO_3H_2)_2$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 284—90. 19/6. [26/5.] Würzburg.) SPIEGEL.

Herm. Pauly, *Zur Erkennung des Histidins durch Farbenreaktionen*. Gegenüber **ALDRICH** (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 203; C. 1915. I. 1272) wird ausgeführt, daß die Diazoreaktion vom Vf. selbstverständlich niemals als spezifisch für Histidin schlechtweg hingestellt worden ist, sondern als charakteristisch für dieses und Tyrosin unter den Eiweißbausteinen und deshalb z. B. kürzlich (vgl. vorst. Ref.) als ebenbürtig den übrigen Eiweißreaktionen bezeichnet wurde. Eben- sowenig kann sie als spezifisch für eine noch zu bestimmende Klasse von Verb., wie **ALDRICH** meint, angesprochen werden. — Der Schluß, daß die Diazoreaktion des Pituitrins nicht durch Histidin bedingt sei, weil die Rkk. von **WEIDEL** und **KNOOP** ausgeblieben seien, ist unsicher, da diese Rkk. sehr viel weniger empfindlich sind, als jene. (Ztsch. f. physiol. Ch. 94. 426—28. 29/7. [1/7.] Würzburg.) SPIEGEL.

Thomas B. Osborne, Donald D. van Slyke, Charles S. Leavenworth und **Mariam Vinograd**, *Einige Produkte der Hydrolyse des Gliadins, Lactalbumins und des Proteins des Reis*. Die Analyse der Prodd. der Hydrolyse des *Gliadins* ergab, auf Gesamt-N berechnet, 0,8% Cystin-N, 5,5% Arginin-N, 3,4% Histidin-N, 1,3% Lysin-N. In den Prodd. der Hydrolyse des *Lactalbumins* waren 1,3% des Gesamt-N als Cystin-N, 7,2% als Arginin-N, 4,6% als Histidin-N, 12,2% als Lysin-N enthalten. Die Prodd. der Hydrolyse des *Reisproteins (Oryzenins)* enthielten, auf Gesamt-N berechnet, 0,9% Cystin-N, 17,7% Arginin-N, 5,4% Histidin-N, 4,9% Lysin-N. (Journ. of Biol. Chem. 22. 259—80. Sept. New Haven, Connecticut, und New York.) HENLE.

P. A. Levene und **J. van der Scheer**, *Die bei partieller Hydrolyse von Proteinen sich ergebende Kyrinfraktion*. II. Mitteilung. (Forts. von **LEVENE, BIRCHARD**, Journ. of Biol. Chem. 13. 277; C. 1913. I. 816.) Die bei partieller Hydrolyse von Casein resultierende Kyrinfraktion ließ sich durch Behandlung mit $AgNO_3$, $Ba(OH)_2$ und Phosphorwolframsäure in 4 weitere Fraktionen zerlegen. Eine dieser Fraktionen, und zwar die, welche ein in W. l. Ag-Salz u. ein in h. W. unl. Phosphorwolframat ergab, erwies sich als ein *lysinhaltiges Tripeptid*, $C_{16}H_{30}O_6N_4$. Sie lieferte ein krystallinisches Sulfat von der Zus. $C_{16}H_{30}O_6N_4 \cdot H_2SO_4$. (Journ. of Biol. Chem. 22. 425—32. Sept. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Physiologische Chemie.

H. Thoms, *Über die Beziehungen der chemischen Inhaltsstoffe der Pflanzen zum phylogenetischen System*. Die serologischen Unterss. gaben wertvolle Aufschlüsse. Ebenso viel, wenn nicht mehr, kann aber das Studium der gut charakterisierbaren chemischen Inhaltsstoffe der Pflanzen leisten. Änderungen der Lebensbedingungen haben nicht nur Formänderungen der Gewächse im Gefolge, sondern auch solche der chemischen Bestandteile. Dies wird durch Erfahrungen von **BÜSGEN** an *Sarothamnus*, durch eigene an Rautenölen, Petersilienöl usw. erläutert. (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. der Univ. Berlin 11. 203—9. 1914. [17/10. 1913.]) SPIEGEL.

Scheermesser, *Kautschukgewinnung aus deutschen Pflanzen*. Verss. mit *Euphorbium Cyparissias* und *Tithymalus Peplus* zeigten, daß dem bei gelinder Wärme
XIX. 2. 84

getrockneten und grob gepulverten Kraute dieser Pflanzen durch Bzn., Ä. oder CCl_4 größere Mengen von Rohkautschuk und Fett entzogen werden können. Das Pulver der ersteren Pflanze lieferte z. B. 13%, dasjenige der letzteren Pflanze 10,5% CCl_4 -Extrakt mit ca. 20% Rohkautschuk. (Pharmaz. Ztg. 60. 591—92. 11/9. Dessau.)

DÜSTERBEHN.

P. Siedler, *Untersuchung von Kautschukmilchsaft von Clitandra elastica Chev.* Der aus Togo übersandte, mit NH_3 versetzte, Milchsaft ist ein ausgezeichnetes Material für Herst. von Kautschuk. Auf einer Glasplatte an Luft getrocknet, gab er in 48 Stdn. ein zusammenhängendes, stark elastisches Häutchen mit 1,95% Feuchtigkeit (Verlust im Exsiccator), 11,59% Harz (l. in absol. A., Aceton und Chlf., nur teilweise in Ä. und PAe.), 1,46% Asche. (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. der Univ. Berlin 11. 166—67. 1914. [1913].)

SPIEGEL.

O. Tunmann, *Über die Bildung der Araroba (des Roh-Chrysarobins) in Andira araroba Agular.* Die Unters. des Holzes von Andira araroba ergab folgendes. Entgegen den vielfachen Angaben der Literatur ist weder im Ararobaholze, noch in der Ararobamasse, noch im Chrysarobin ein Harz zugegen. Wahrscheinlich hat man die in Auflösung begriffenen Reste der Zellwände für Harz angesprochen, die mit Umwandlungsprod. der Anthracenabkömmlinge getränkt sind. Fette und Fettsäuren sind im Holze nicht nachweisbar. Die Körper, welche das Reinchrysarobin bilden (7—8% Chrysophansäure, Emodin und Emodinester, sowie ca. 70% Anthranole der genannten Stoffe) entstehen nur im Zellinhalte des Holzparenchyms und der Markstrahlen; Zellwände, Harze oder andere Körper sind bei ihrer B. nicht beteiligt. Die Libriformzellen sind selbst in den ältesten und morschen Teilen des Holzes stets inhaltsleer. Anthracenabkömmlinge dringen selbst beim Absterben der Zellen nicht in die Zellwände ein. Die Lücken und Spalten in Andira araroba sind schizolysigenen Ursprungs. Phytosterine fehlen im Holz, während sie in den Blättern von Andira araroba in großer Menge zugegen sind. Das beste und einfachste Reagens zur Unterscheidung der Anthranolsublimat von Andira und der Anthrachinonsublimat von Rheum, Rhamnus und Senna ist das MECKESCHE Reagens (selenige Schwefelsäure). Die Anthrachinonsublimat werden gelbrot bis kirschrot; nach einiger Zeit wird der Rand der Fl. gelblich. In Anthranolsublimat entsteht durch das Reagens dagegen nur für einen Augenblick eine rote Farbe, die sofort in Blaugrün übergeht und bald blauschwarz wird. (Apoth.-Ztg. 30. 517—19. 15/9.; 525—27. 18/9.)

DÜSTERBEHN.

F. Hering, *Öl der Früchte des Sagdobaumes aus Kamerun.* Die aus der Residentur Ngaundere übersandten Früchte stammen nach Form und Farbe wahrscheinlich von Lophira alata Bauks, einer Ochnacee. Das Öl soll von den Eingeborenen als Speisefett geschätzt werden, für Europäer wegen unangenehmen Geruchs und Geschmacks als solches wenig geeignet, aber als Rostschutzmittel ausgezeichnet sein. Die Früchte enthielten davon etwa 25,3%, die Samen etwa 46%. Das mit Ä. gewonnene Öl ist hellgelb, erstarrt bei 16° bald teilweise. Vf. fand Geruch und Geschmack dieses Öles nicht unangenehm, denen des Erdnußöles ähnelnd, während direkt gesandtes, scheinbar unter Anwendung von Wärme ausgepresstes dunkelbraunrot, von speckartigem, unangenehmem Geruch u. widerlich bitter war. Das durch Ä. aus den Früchten extrahierte Öl ist in jedem Verhältnis mischbar mit Ä., Chlf., PAe., Bzl. und CS_2 . HALPHENSCHE Rk. negativ, durch H_2SO_4 dunkelrot gefärbt. D.¹⁵ 0,92, SZ. 2,57, VZ. 194,0, Jodzahl nach 2 Stdn. 73,88, nach 24 Stdn. 79,4, REICHERT-MEISZLSCHE Zahl 1,6, Refraktometerzahl bei 25° 62,0, opt.-inakt., Elaidinreaktion trat nach 2½ Stdn. ein. Die nach HEJNER isolierten Fettsäuren betragen 95,4%, hatten F. 43°, E. 38°, VZ. 203,04, Jodzahl

79,74, Acetylzahl 21,24, Acetylsäurezahl 201,04, deren VZ. 292,29. (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin II. 164—66. 1914. [1913.] SPIEGEL.

F. Hering, *Ölpalmfrucht*. Früchte von der Evangelischen Brüder-Unität in Unyamwesi, Deutsch-Ostafrika, hatten 57,31% Fruchtfleisch, 31,26% Samenschalen, 11,43% Kerne. Das Fruchtfleisch enthielt 66,96%, die Samenschalen 3,90% und die Kerne 49,53% Öl. (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin II. 162—63. 1914. [1913.] SPIEGEL.

Harald Kylin, *Untersuchungen über die Biochemie der Meeresalgen*. Es wurden makro- und mikrochemische Unterss. hauptsächlich an *Fucoideen* und *Florideen*, nebenbei auch an *Chlorophyceen* angestellt. I. Anorganische Bestandteile. 1. Stickstoff. Auf HNO_3 wurde mittels Diphenylamin geprüft. Unter den Florideen vermögen einige Arten, *Ceramium rubrum*, *Lomentaria clavellosa*, *Polyides rotundus*, *Furcellaria fastigiata* und *Callithamnion corymbosum*, Nitrate erheblich zu speichern, andere wenig und noch andere gar nicht. Die Fucoideen enthalten im allgemeinen keinen oder wenig Salpeter, und die beiden untersuchten Chlorophyceenarten wenig. — NH_3 ließ sich in allen geprüften Arten nachweisen. — 2. Phosphor. Phosphate fanden sich in allen Arten, bei einigen aber in so geringen Mengen, daß sie mit Ammoniummolybdat nicht mikrochemisch, sondern nur im wäßrigen Auszug nachgewiesen werden konnten. Eine wirkliche Anhäufung war nur bei den gröberen Algen *Ascophyllum*, *Fucus* und *Laminaria*, teils in den jüngsten, im Wachsen begriffenen, teils in den ältesten, stammähnlichen Teilen lokalisiert. — 3. Jod wurde in verschiedenen Arten als anorganisches Jodid nachgewiesen; ob daneben organische Verbindungen vorhanden sind, ist noch nicht untersucht. Bei zwei Florideen finden sich eigenartige Erscheinungen. *Bonnemaisonia asparagoides* enthält eine große Zahl stark lichtbrechender Zellen, die Vf. Blaszellen nennt, die beim Zerplatzen ihren Inhalt austreten lassen und dadurch die schon von ROBERTSON 1894 beobachtete Blaufärbung von Stärke herbeiführen. Ähnliche Zellen enthält *Spermothamnion roseolum*; die darin enthaltene J-Verb. spaltet aber J erst in Ggw. von SS. ab. — 4. Calcium ließ sich mit Hilfe von Ammoniumoxalat in allen untersuchten Arten in den Zellwänden reichlich, innerhalb der Zellen nur wenig oder gar nicht nachweisen, bei den gröberen Fucoideen häufig am reichlichsten in den mittleren Partien der Zellwände, der aus Ca-Pectinaten bestehenden Intercellularsubstanz.

II. Organische Säuren. Der Zellinhalt der gröberen Fucoideen ist neutral oder kaum merkbar sauer, der von Florideen anscheinend im allgemeinen schwach alkalisch, wie der eigene Farbstoff, das Phykoerythrin, als Indicator anzeigt. Freie organische SS. können also darin nicht enthalten sein. Oxalate scheinen in geringen Mengen weit verbreitet zu sein.

III. Mannit fand sich in allen untersuchten Fucoideen, und zwar schon in den frischen Algen. In einigen Arten wurde er quantitativ bestimmt, in *Ascophyllum nodosum* zu 5,2%, in *Fucus serratus* zu 6,5% und in *Laminaria digitata* zu 6,8% des Trockengewichtes. In Florideen und Chlorophyceen fand sich kein Mannit. Die von STENHOUSE in *Rhodymenia palmata* aufgefundene süße Substanz erwies sich als *Trehalose*.

IV. Die Zuckerarten der Florideen. Monosaccharide, die nach THOMIROW in einigen Arten vorkommen sollen, ließen sich mikrochemisch weder mit FEHLING'scher Lsg., noch mit Phenylhydrazin nachweisen. Makrochemische Unters. ergab die Ggw. sehr geringer Mengen *Dextrose*, vielleicht auch Spuren *Maltose*. Rohrzucker fehlt. In einigen Arten, *Bangia fuscopurpurea*, *Chondrus crispus*, *Porphyra laciniata* und *Rhodymenia palmata* fand sich *Trehalose*, bei der letzten Art

etwa 10% des Trockengewichtes, während sie bei *Ceramium rubrum* fehlte. — Die Tatsache, daß stärkehaltige Algen nur ganz geringe Mengen Dextrose enthalten, läßt ihren Stoffwechsel analog dem der „Stärkeblätter“ erscheinen, indem nur primär einfacher Zucker gebildet, dieser aber dauernd in Stärke verwandelt wird.

V. Die Zuckerarten der Fucoideen. Auch hier sind einfache Zuckerarten und Rohrzucker mikrochemisch in erwähnenswerten Mengen nicht nachzuweisen, obwohl FEHLINGSche Lsg. infolge Ggw. des *Fucosans* reduziert wird. Makrochemisch ergaben sich wieder unbedeutende Mengen *Dextrose*, ferner wahrscheinlich ein Disaccharid, das links, nach Hydrolyse rechts dreht, für das der Name *Laminariose* vorgeschlagen wird, das aber nicht isoliert werden konnte.

VI. Laminarin. Das unter diesem Namen früher beschriebene Polysaccharid hat keine konstante Zus., sondern besteht aus einer Reihe verschiedener, aber nahe verwandter Stoffe, die sich durch Drehungsvermögen, Mol.-Gew., Löslichkeit in W. und Fällbarkeit durch A. unterscheiden und in verschiedenen Algenarten durch verschiedene Modifikationen vertreten sind. Durch Malzdiastase werden sie verzuckert. In den Algen selbst konnte ein verzuckerndes Enzym nicht nachgewiesen werden, obwohl sein V. sicher anzunehmen ist. Die größte Menge Laminarin, etwa 34% der Trockensubstanz, fand sich bei *Laminaria saccharina*. Bei der Hydrolyse scheint nur Dextrose zu entstehen. Das Laminarin, das bei den Fucoideen die Stärke vertritt, wird während des Sommers gebildet, während des Winters dagegen zum Zwecke des Zuwachses und der Fortpflanzung aufgebraucht, ist also ein Reservestoff.

VII. Die Membranbestandteile der Fucoideen. 1. Fucoidin hat Vf. früher einen Membranschleim genannt, der besonders reichlich bei den Laminariaarten vorkommt. Er findet sich ferner reichlich bei *Fucus serratus*, etwas weniger bei *Fucus vesiculosus*, nur in geringen Mengen bei *Ascophyllum nodosum* und erwies sich als Ca-Salz einer S., *Fucoidinsäure*, $\alpha_D =$ etwa -220° , die Pentosen und Methylpentosen (darunter *Fucose*), aber keine Galaktose enthält. — 2. Algin, entdeckt von STANFORD, ist ebenfalls Ca-Salz einer S., der *Alginsäure*, α_D etwa -136° , die nur Pentosen zu enthalten scheint. — 3. Fucin, entdeckt von v. WISELINGH, wurde mit dem von diesem angegebenen Reagens in den größeren Fucoideen, nicht aber in den zarteren nachgewiesen. Es ist das Ca-Salz der *Fucinsäure*, die bzgl. Fällungsreaktionen völlig mit Alginsäure übereinstimmt, aber im Gegensatz zu ihr durch J-KJ in Ggw. von H_2SO_4 blau gefärbt wird. $\alpha_D =$ etwa -120° , enthält anscheinend auch nur Pentosen. — 4. Cellulose bildet hauptsächlich die dem Lumen nächste Schicht der Zellwände. Quantitative Best. ergab bei *Ascophyllum nodosum* 1,7%, *Fucus vesiculosus* 1,6%, *Laminaria digitata* 5,3%, *Laminaria saccharina* 4,4% der Trockensubstanz. — 5. Geschichtliches über den Bau der Zellwände der Fucoideen.

VIII. Die Membranbestandteile der Florideen. Es werden einige gelegentliche Beobachtungen zusammengestellt. Bei zwei, zu den Bangiaceen gehörigen Arten, *Bangia fuscopurpurea* und *Porphyra laciniata*, ließ sich im Gegensatz zu einer dritten Bangiacee, *Erythrotrichia ceramicola*, keine Cellulose nachweisen, während diese im allgemeinen bei den Florideen reichlicher als bei den Fucoideen vorhanden zu sein scheint. Sie bildet auch hier die innere Schicht der Zellwände, während die Intercellularsubstanz wieder aus Pectinstoffen, Ca-Salzen von Pectinsäuren, besteht.

IX. Einige quantitative Bestimmungen. Best. des Trockengewichtes, des Aschengehaltes, der Mengen von in sd. und in k. W. l. Stoffen bei *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus* und *Laminaria digitata*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 337—425. 29/7. [8/6.]. Upsala. Medizin.-chem. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

Em. Bourquelot und A. Aubry, *Einfluß der Natronlauge auf die synthetisierenden und hydrolysierenden Eigenschaften der α -Glucosidase (Glucosidase der untergärigen, an der Luft getrockneten Bierhefe)*. (Vgl. S. 474.) Es wurde zunächst der Einfluß wachsender Mengen von Natronlauge (0,001, 0,005, 0,01, 0,015, 0,020, 0,030, 0,050, 0,100 g NaOH) auf das Synthetisierungsvermögen der α -Glucosidase (1 g d-Glucose, 14 g Methylalkohol, 10 ccm einer 10%ig. wss. Maceration von untergäriger Bierhefe und W. ad 100 ccm) bei gewöhnlicher Temp. studiert. Es ergab sich, daß die synthetisierende Wrkg. der α -Glucosidase durch den Zusatz von Natronlauge so lange nicht merklich beeinflußt wird, als die Rk. sauer bleibt. Sobald jedoch die Neutralität (0,015 g NaOH) erreicht ist, verläuft die Rk. nicht mehr bis zum normalen Gleichgewicht. Bei eingetretener Alkalinität (0,020 g NaOH) hört jede synthetisierende Rk. auf; die isomerisierende und oxydierende Wrkg. des NaOH auf die Glucose beginnt erst mit einem Zusatz von 0,030 g NaOH, also einem Gehalt von 0,015 g freiem NaOH. — In genau derselben Weise wird auch die hydrolysierende Wrkg. der α -Glucosidase auf das α -Methylglucosid durch die Ggw. von NaOH beeinflußt. —

Um die isomerisierende und oxydierende Wrkg. der Natronlauge auf die d-Glucose in Rechnung stellen zu können, wurde eine zweite Versuchsreihe unter Zusatz von NaOH, aber unter Fortlassung des Enzyms angestellt. Durch 0,05, 0,015, 0,020, 0,035, 0,080, 0,085, 0,100 g freies NaOH wurden 0, 0,023, 0,038, 0,072, 0,178, 0,179, 0,227 g Glucose oxydiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 184—86. [17/8.])

DÜSTERBEHN.

Wilhelm Brandt, *Zur Anatomie und Chemie der Ruta graveolens L.* Die Mitwirkung einer Oxydase bei der B. des äth. Öles wurde wahrscheinlich gemacht. Mit Ä. konnte aus den Früchten *Bergapten* gewonnen werden, während die von *Ruta chalepensis* bei gleicher Behandlung *Xanthotoxin* lieferten. Es schließen sich daran Betrachtungen über die Beziehungen chemischer Befunde zur Entwicklungsgeschichte eines pflanzlichen Formenkreises. (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. der Univ. Berlin 11. 82—95. 1914. [1913.])

SPIEGEL.

C. F. Watts, *Veränderungen im Jodgehalt der Thyroidea nach Veränderungen in der Blutzirkulation der Drüse*. Der Jodgehalt der beiden Lappen der Thyroidea ist praktisch gleich. Reizung der cervicalen sympathischen Nerven oder der Drüsenerven setzt den Wasser- und Jodgehalt der Thyroidea herab. Es tritt gleichzeitig Vasokonstriktion ein. Mechanisch verursachte Verminderung des Blutzufusses führt zum gleichen Resultat wie die Nervenreizung. Die Gründe der Veränderungen sind also vaskuläre Veränderungen; histologische Veränderungen konnten nicht beobachtet werden. (Amer. Journ. Physiol. 38. 356—68. 1/9. [24/7.] University of Chicago.)

FRANCK.

A. Kossel und S. Edlbacher, *Beiträge zur chemischen Kenntnis der Echinodermen. I. Über die Dissoziation des Spermakerns bei Echinodermen*. Als Dissoziation des Zellkerns bezeichnet Vf. die Erscheinung, daß die Kernproteine im Laufe der Entw. basische Eigenschaften annehmen und mit der Nucleinsäure eine „salzartige“ Verb. bilden. Diese bisher hauptsächlich an Spermaköpfen der Fische nachgewiesene Erscheinung wurde jetzt durch die Auffindung von *Histon* auch in den geschlechtsreifen Testikeln der Echinodermen *Astropecten aurantiacus*, *Strongylocentrotus lividus* und *Echinus acutus* erwiesen. Dagegen konnten Protamine bisher darin nicht gefunden werden. Das näher untersuchte Histon aus *Astropecten* enthält Tyrosin, aber weder Tryptophan, noch Cystin, noch Kohlenhydrate. Von den bisher bekannten unterscheidet es sich durch das abweichende Verhältnis von Arginin (etwas niedriger) und Lysin (etwas höher). Die „Histidinfraktion“ gab

intensive Rotfärbung mit Diazobenzolsulfosäure bei Ggw. von überschüssigem Na_2CO_3 , die weder auf Histidin, noch auf Tyrosin bezogen werden konnte. — Die Histone aus den beiden anderen genannten Arten zeigten im wesentlichen gleiche Eigenschaften.

II. Über die Extraktivstoffe bei Echinodermen. In den radialen Blinddärmen von *Astropecten aurantiacus* fanden sich *Sarkosin*, *Tyrosin*, *Isoleucin* und *Glutaminsäure*, vermutlich auch *Leucin* und *Prolin*, in allen bisher untersuchten Organen dieser Art außerdem reichliche Mengen *Taurin* und *Glykokoll*. — Testikel von *Strongylocentrotus lividus* ließen Krystallisation von *Taurin* nicht erkennen, wohl aber enthielten sie reichlich *Glykokoll*. — Das V. dieser Substanzen erscheint bedeutungsvoll wegen ihres Einflusses auf Regelung des osmotischen Druckes.

III. *Stellasterin* und *Astrol*. *Stellasterin*, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$, wurde aus Blinddärmen und Testikeln von *Astropecten aurantiacus* über das *Digitonin* und *Acetat* gewonnen. F. 149—150°, Löslichkeit nahezu ebenso wie bei *Cholesterin*. LIEBERMANN-BURCHARDT'sche Rk. schneller und intensiver als bei diesem, SALKOWSKISCHE nicht in typischer Weise, nur gelbrot. In Ä. mit Br-Eg. versetzt, gab es keine Ausscheidung, Entfärbung des Br, nach mehreren Stdn. Grünfärbung. *Acetat*, $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_2$, F. 176—177°, swl. in kaltem A. *Benzoat*, $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_2$, F. 100° zu trüber, prächtig opalisierender Fl., die sich bei 125° plötzlich aufhellt. — Das Mol.-Gew. des *Acetats* wurde von F. PREGL, die krystallographischen Konstanten dieses und des freien Sterins wurden von WÜLFING bestimmt.

Astrol, $\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_8$, ebenfalls im Blinddarmgewebe von *Astropecten*, anscheinend als in A. schwer l. Ester. Gebogene Nadeln, F. 71°, in A. leichter l. als *Cholesterin*, ll. in Ä. und *Pyridin*. Durch *Digitonin* aus alkohol. Lsg. nur schwer ab-scheidbar. Gibt weder LIEBERMANN'sche noch SALKOWSKISCHE Rk. Mit Essigsäure-anhydrid *Acetat* von niedrigem F. Einige Analysen und Best. des Mol.-Gew. wurden durch PREGL ausgeführt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 264—83. 19/6. [29/3.]

SPIEGEL.

Olof Hammarsten, *Studien über Chymosin- und Pepsinwirkung*. II. Mitteilung. Ein neues Verfahren zur Aufhebung der Parallelität zwischen Chymosin- und Pepsinwirkung. (I. Mitteilung: Ztschr. f. physiol. Ch. 74. 142; C. 1911. II. 1603.) Die abgeschabte Drüsenschicht des Labmagens liefert, mit der 5-fachen Menge reinem NaCl verrieben und in dünner Schicht auf Glas aufgestrichen, eine pulverisierbare, sehr lange haltbare Masse, aus der man mit W. Fraktionen mit ungleicher zymatischer Wrkg. ausziehen kann. Mit 100 cem W. auf 40 g Pulver erhält man in Lsg. Enzym A mit Chymosin- und verhältnismäßig starker Pepsin-Wrkg., während der Rückstand, ein sehr schwach peptisches, aber stark labendes Enzym B enthält. Aus dem Rückstand bezw. dem durch Eintrocknen der Lsg. gewonnenen Trockenrückstand kann man durch Behandlung mit 0,2% ig. HCl die Enzyme salz-arm in fester Form gewinnen. Aus beiden erhält man leicht durch Zusatz von W. und Dialyse wirksame Enzymlösungen, in denen sich die Unterschiede der Wrkg. ebenso wie in ohne HCl direkt dialysierten Auszügen zeigen. — Die Ergebnisse bestätigen die Annahme, daß im Kalbsmagen zwei verschiedene, wenn auch nahe verwandte Enzyme vorhanden sind. Noch nicht veröffentlichte Verss. an Caseinlösungen zeigten, daß beide proteolytisch wirken, aber unter verschiedenen äußeren Bedingungen, da ihre Wirksamkeit in erster Linie an eine verschiedene Rk., aber auch anscheinend teilweise an verschiedene Temp. gebunden ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 104—27. 12/6. [24/4.]

SPIEGEL.

Olof Hammarsten, *Studien über Chymosin- und Pepsinwirkung*. III. Mitteilung. Über die verschiedene Empfindlichkeit des Pepsins und des Chymosins gegen Alkali. (II. Mitteilung siehe vorst. Ref.) Um vergleichbare Ergebnisse zu

erhalten, muß man mit möglichst salz- und eiweißarmen Enzymlösungen arbeiten. Den Weg hierzu bot der Umstand, daß bei genauer Neutralisierung von saurer Kalbmageninfusion ein Nds. entsteht, der sich z. T. in W. löst und kräftige Enzymwirkung hat. Verreiben dieses Nds., Aufschlänmen in einer größeren Menge W., nach längerem Stehen Filtrieren liefert brauchbare Enzymlösung, die bei sehr geringem Gehalte an festen Stoffen namentlich die Chymosinwirkung sehr kräftig zeigte. Dieses Ergebnis gilt aber nur bei Verarbeitung von Mägen neugeborener (1—2 Tage alter) Kälber, bei älteren ist es weniger günstig. In solchen Lsgg. kann durch kurzdauernde Einw. sehr geringer Alkalimengen bei Zimmertemperatur die Pepsinwirkung praktisch ganz beseitigt werden, während die labende noch kräftig auftritt. Auf Alkalicaseinat wirken die neuen Enzymlösungen stärker hydrolysierend bei saurer als bei neutraler Rk. Diese Ergebnisse sprechen, wie auch eine ganze Anzahl früherer Beobachtungen, gegen die Auffassung der Einheitlichkeit von Pepsin und Chymosin. — Zu erwähnen ist noch die Beobachtung, daß bei Dialyse von Mageninfusion gegen fließendes Leitungswasser aus diesem feste Stoffe, namentlich Ca-Salz, aufgenommen wurden, die Rk. alkalisch wurde, und auch das Verhältnis von Pepsin- und Chymosinwirkung sich änderte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 291—323. 29/7. [18/5.]) SPIEGEL.

Ellison L. Ross und Hugh Mc Guigan, *Einfluß der Ätheranästhesie auf den Dextrose- und Diastasegehalt des Blutes von Tieren, die in verschiedener Weise ernährt werden.* Es wurde der Glucose- und Diastasegehalt des Blutes von Hunden bestimmt, die mit Äthyläther narkotisiert waren, einmal, nachdem sie reine Fleischnahrung erhalten, und sodann, nachdem sie gemischte Kost zu sich genommen hatten. Die Ätheranästhesie war ohne Einfluß auf den Diastasegehalt des Bluteserums, verursachte aber ein Ansteigen des Zuckergehaltes des Blutes; die Hyperglykämie war bedeutender bei den Hunden, welche reine Fleischdiät erhalten hatten, als bei denen, welchen man daneben Kohlenhydrate verabreicht hatte. Die Hyperglykämie ist eine Wrkg. des Äthers selbst und nicht etwa eine Folge von Aufregung oder Asphyxie; sie nahm während der Narkose ständig zu und bestand noch, nachdem die Ätherzufuhr aufgehört hatte. (Journ. of Biol. Chem. 22. 407—16. September. Chicago. Northwestern University Medical School.) HENLE.

Hugh Mc Guigan und Ellison L. Ross, *Peptonhypoglykämie.* Die intravenöse Injektion von WITTESchem Pepton hatte bei Hunden eine Abnahme des Zuckergehaltes des Blutes zur Folge; etwa 2 Stunden nach der Injektion erreichte der Zuckergehalt ein Minimum. (Journ. of Biol. Chem. 22. 417—23. September. Chicago. Northwestern University Medical School.) HENLE.

Otto Folin und W. Denis, *Die Ausscheidung von freien und konjugierten Phenolen und Phenolderivaten.* Es wurde der Gehalt des Harns zahlreicher gesunder und kranker Menschen an freien und veresterten Phenolen bestimmt. Gesunde Menschen schieden bis zu 0,3 g, Kranke bis zu 0,66 g Gesamtphenol in 24 Stdn. im Harn aus. Bei eiweißreicher Kost war die Phenolausscheidung höher als bei eiweißarmer Kost. (Journ. of Biol. Chem. 22. 309—20. September. Boston, Massachusetts.) HENLE.

Otto Folin und W. Denis, *Einige Beobachtungen über die selektive Tätigkeit der menschlichen Niere.* Der Harn von 4 Patienten, die an bösartigen Blasengeschwülsten operiert waren, wurde auf seinen Gehalt an N, Kreatinin, Harnsäure, NaCl und P untersucht, und zwar wurden der aus der linken und der aus der rechten Niere kommende Harn gesondert untersucht. Da in den untersuchten

Fällen jedesmal eine leichte Hydronephrose der einen Niere bestand, so erlaubte das Verf. einen Vergleich der Zus. des einer normalen Niere entstammenden Harns mit dem aus einer leicht geschädigten Niere kommenden. Aus den Beobachtungen scheint hervorzugehen, daß durch leichte Hydronephrose die Fähigkeit der Niere, N-haltige Stoffe auszuschleiden, stärker beeinflußt wird als die Salzausscheidung. (Journ. of Biol. Ch. 22. 321—26. September. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.) HENLE.

Rubner und Langstein (unter Mitarbeit von **Edelstein**), *Energie- und Stoffwechsel zweier frühgeborener Säuglinge*. Die Ergebnisse, die Vff. aus den Gesamtstoffwechselverss. an zwei frühgeborenen Säuglingen gewonnen haben, sind die folgenden. Die beiden Frühgeborenen haben bei einer im allgemeinen ungünstigen calorischen Ausnutzung der Nahrung, insbesondere bei schlechter Fettausnutzung, das ihnen mit der Nahrung gereichte Eiweiß sehr gut zum Aufbau ihrer Zellen verwertet. Vom energetischen Standpunkte ist die Tatsache bedeutungsvoll, daß fast der gesamte Nahrungsüberschuß zum Anwuchs verbraucht wurde. Die Wärmebildung war nicht gesteigert. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1915. 39—70. Berlin. Kaiserin AUGUSTEVIKTORIA-Haus z. Bekämpfung d. Säuglingssterblichkeit im Deutschen Reiche.) RONA.

Sergius Morgulis, *Die Körperoberfläche von Flundern und ihre Beziehung zum Gaswechsel*. (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 20. 37; C. 1915. I. 1327.) Es wurde der Gaswechsel von Flundern vor u. nach Entfernung der Flossen ermittelt. Obgleich durch die Entfernung der Flossen das Verhältnis Körpergewicht:Körperoberfläche beträchtlich gesteigert wird, so wurde doch der O-Verbrauch durch die Operation nur wenig beeinflußt. Die Formel $O = k \sqrt[3]{w^3}$ erwies sich als nur in beschränktem Maße brauchbar für die Berechnung der Körperoberfläche aus dem Körpergewicht. Für normale Flundern beträgt der Wert von k 13,44. Mit zunehmender Größe der Flundern nahm der O-Verbrauch pro g-Stunde ab, wogegen der O-Verbrauch pro qcm-Stunde zunahm. (Amer. Journ. Physiol. 36. 207—16. 1/1. Woods Hole, Massachusetts. Bureau of Fisheries.) HENLE.

Roy G. Pearce und Edward P. Carter, *Der Einfluß des Vagus auf den Gasstoffwechsel der Leber*. Der Sauerstoffverbrauch der linken Leber vor und während der Vagusreizung — die Elektroden wurden in gleicher Höhe mit dem Herzen angelegt —, sowie nach Durchschneidung des linken Splanchnicus bleibt unverändert. Dies spricht gegen die von ASHER und PEARCE (Zeitschr. f. Biol. 63. 83) angenommene Existenz von sekretorischen Fasern im Vagus für die Nieren. (Amer. Journ. Physiol. 38. 350—555. 1/9. [24/7.] Western Reserve University.) FRANCK.

H. G. Thornton und Geoffrey Smith, *Über die Nährbedingungen für das Wachstum gewisser Frischwasser- und Bodenprotisten*. Kulturverss. mit *Euglena viridis* haben ergeben, daß *Euglena* in Lsgg., die frei sind von organischer Substanz, nur sehr langsam wächst; wurde aber zu einer Lsg. anorganischer Salze eine Spur organischer Infusion zugesetzt, so wurde häufig gutes Wachstum erzielt. Geringe Spuren von Aminosäuren, die zu der anorganischen Lsg. hinzugefügt wurden, wirkten in bemerkenswerter Weise als Reiz auf das Wachstum. — Bodenflagellaten vermochten in Kulturen zu leben, zu deren organische Verbb. der verschiedensten Art zugesetzt waren. Für das Wachstum der Bodenflagellaten und für die Entw. der Bakterien, von denen sie leben, war die Ggw. der MIQUELSchen Salze in der Lsg. erforderlich. Die verschiedensten Bakterientypen konnten als

Nahrung für die Flagellaten verwandt werden. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 88. 151—65. 27/8. 1914. Oxford.) HENLE.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel, Edna L. Ferry und Alfred J. Wakeman, *Proteinminima für Erhaltung*. (Vgl. S. 479.) Weiße Ratten wurden mit künstlichen Nährmischungen gefüttert, die Lactalbumin, Casein, Edestin, Milchproteine und Gliadin in wechselnden Mengen enthielten, und es wurde ermittelt, in welchen Mengen diese Proteine in den Nährmischungen eben zugegen sein mußten, um die Ratten nicht an Körpergewicht verlieren zu lassen. Von Lactalbumin waren pro Woche und pro g Ratte erforderlich 7—15 mg, von Casein 14—29 mg, von Edestin 12—24 mg, von Milchproteinen 13—22 mg, von Gliadin 19—27 mg. (Journ. of Biol. Chem. 22. 241—58. September. New Haven, Connecticut. YALE University.) HENLE.

Felix Meyer, *Physiologische Untersuchungen über Kaffein als Asthmamittel*. Die Ergebnisse der Unters. sind die folgenden: Das Kaffein greift nur zentral an. Die antiasthmatische Wrkg. ist schwächer als die des Atropins, Adrenalins und Nicotins. Der Weg der zentralen Einw. geht über Rückenmark und Vagosympathicus. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-RUBNER]. Physiol. Abt. 1915. 1—8. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

G. O. Solem und P. A. Lommen, *Die Wirkung des Extraktes des hinteren Hypophysenlappens auf die Speichelsekretion*. Verss. an Gesunden, gutgenährten Hunden von 4—20 kg Gewicht, um festzustellen, ob der Einfluß des Pituitrins auf die Speichelsekretion auf Gefäßveränderungen des Organs oder auf einer spezifischen Wrkg. auf die Zellen und sekretorischen Nerven beruht. Folgende Resultate ergaben sich (Einzelheiten der Versuchstechnik im Original). Durch Verss. an 30 Hunden und 1 Katze wurde nachgewiesen, daß Pituitrin eine Abschwächung des Blut- und Speichelflusses aus der Glandula submaxillaris verursacht, und zwar wird der Speichelfuß stärker beeinträchtigt. Die Herabsetzung des Blutflusses war weniger ausgeprägt, wenn während der Injektion die Chorda tympani faradisch gereizt wurde, während bei Pilocarpinreizung diese Erscheinung nicht so deutlich war. Der Speichelfuß war derselbe. Pilocarpin bleibt sogar bei Darreichung 7—10' nach der Pituitrininjektion ziemlich wirkungslos. Während unter normalen Verhältnissen Epinephrin eine Vasodilatation der Drüse und Vermehrung der Speichelsekretion zur Folge hat, ist es bei Pituitrinwirkung von normalem Einfluß auf das Blut und verursacht nur eine Verringerung des Speichels, wahrscheinlich weil eine größere Menge des Pituitrins mit der Drüse in Berührung kommt. Wird Pituitrin injiziert während der Wirkung von Chrysotoxin, so setzt die Speichelfußverminderung ein, bevor die Vasokonstriktion der Drüse eintritt. In 5 von 7 Fällen zeigte sich die Speichelverminderung noch während der Vasodilatation der Drüse. Es beruht also die Wrkg. des Pituitrins auf die Speichelsekretion in einer Hemmung der Einwirkung der sekretorischen Nerven auf die Submaxillaris, zum Teil aber auch in der begleitenden Vasokonstriktion, die durch direkte Wirkung auf die Arterienmuskeln oder auf die peripheren Endungen der Vasomotoren hervorgerufen wird, vielleicht auch auf beide Wrkgg. zugleich. Die Blutverminderung beruht vermutlich ebenfalls auf der verringerten Drüsenaktivität. (Amer. Journ. Physiol. 38. 339—49. 1/9. [16/7.] University of South Dakota.) FRANCK.

Emil Aberhalden, *Studien über die von einzelnen Organen hervorgebrachten Substanzen mit spezifischer Wirkung. 1. Mitteilung. Verbindungen, die einen Einfluß auf die Entwicklung und den Zustand bestimmter Gewebe ausüben*. Vf. prüfte

vorerst die Frage, ob es sich bei den wirksamen Sekretionsprodukten der einzelnen Organe um hochmolekulare Verbb. handelt, die zusammengesetzter Natur sind, oder liegen einfachere Verbb. vor. Zu diesem Zwecke wurden zunächst die einzelnen Organe mittels Fermente stufenweise abgebaut und festgestellt, bei welcher Abbaustufe bestimmte Wrkgg. auf Kaulquappen von *Rana esculenta*, *Rana temp.*, *Pelobates fassens* und *Bufo vulg.* verschwinden. Bis jetzt sind Prodd. verwendet worden, die so weit zerlegt waren, daß die Biuretrk. negativ ausfiel und durch Kochen mit SS. keine oder nur eine geringfügige Zunahme des Amino-N zu erreichen war. Aus der umfangreichen Versuchsreihe ist als wesentlichstes Ergebnis hervorzuheben, daß in der Thymusdrüse und der Schilddrüse Stoffe vorhanden sind, die die Entw. der Kaulquappen in ganz charakteristischer Weise beeinflussen, diese Stoffe aber sicherlich der Gruppe der Eiweißkörper u. Peptone nicht angehören. Kommen Eiweißabkömmlinge als wirksame Stoffe in Frage, dann können es nur tiefere Abbaustufen von Proteinen oder solche ihrer Bausteine sein. Über die kombinierte Wrkg. mehrerer Organsubstrate wie auch über viele Einzelheiten vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 162. 99—128. 30/9. Halle a/S. Physiolog. Inst. d. Univ.)

RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Kayser, *Beitrag zur Kenntnis der Rumhefen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 160. 408; C. 1915. I. 1384). Das weitere Studium der drei l. c. genannten Hefearten ergab, daß die flüchtigen SS., welche an der B. des Rumäthers beteiligt sind, nach Art und Menge nicht nur mit der Zus. der Nährlg., sondern vor allem mit der Rasse der Hefen schwanken; die SS. werden durch alle Faktoren beeinflußt, welche auf die genannten Hefen einwirken, d. i. geringerer oder größerer Luftzutritt, Zus. und Rk. der Nährlg., Temp. etc. Die Einzelheiten der vom Vf. angestellten Verss. lassen sich im Auszug nicht gut wiedergeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 181—84. [17/8.*])

DÜSTERBEHN.

L. Lichtwitz, *Über Fermentlähmung*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung siehe Ztschr. f. physiol. Ch. 78. 128; C. 1912. II. 367.) Der früher beschriebene Vorgang bei Züchtung von Hefe in einer Lsg. von Rohrzucker + Invertzucker wird durch eine neue Versuchsreihe bestätigt. Er ist, soweit es sich um die Aufhebung oder Verlangsamung der Dissoziation des Komplexes Invertzucker — Invertase handelt, nach bekannten Gesetzen erklärbar; nicht physikalisch-chemisch erklärbar ist aber die Beeinflussung der Spaltung von Rohrzucker. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 73—78. 15/5. [8/4.] Göttingen. Medizin. Klinik u. Landwirtschaftl.-bakteriolog. Inst.)

SPIEGEL.

W. E. Burge und A. J. Neill, *Vergleichende Beziehung zwischen der Abtötung von fluoreszierenden und nichtfluoreszierenden Bakterien durch Belichtung mit ultravioletten Strahlen*. Fluoreszierende und nichtfluoreszierende Bakterien wurden unter vergleichenden Bedingungen den Strahlen einer COOPER-HEWITTschen Quecksilber-Quarzlampe ausgesetzt. Die nichtfluoreszierenden Bakterien wurden schneller abgetötet als die fluoreszierenden. Auf Grund der Unterss. von VON GRAEFE und HELMHOLTZ (Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie. 94) und seiner eigenen (Amer. Journ. Physiol. 36; C. 1915. I. 1331) nimmt Vf. (BURGE) an, daß die fluoreszenten Bakterien sich gegen den koagulierenden Einfluß der ultravioletten Strahlen dadurch schützen, daß sie die kurzen Wellenlängen in Wellen von größerer Länge umwandeln und so die Energie der absorbierten kurzen Wellen verteilen. Die nichtfluoreszierenden Bakterien sind dazu nicht imstande. (Amer. Journ. Physiol. 38. 399—402. 1/9. [28/7]. University of Illinois.)

FRANCK.

F. Ducháček, *Über eine angebliche biochemische Variation des bulgarischen Ferments.* (Ann. Inst. Pasteur 29. 288—305 und 347—56. Juni-Juli. — C. 1915. II. 719.) SPIEGEL.

Wm. Mansfield Clark, *Die End-H-Ionenkonzentration von Colikulturen.* Es wurde die End-H-Ionenkonzentration bestimmt, die erreicht wurde, wenn man Dextrose und Lactose der Gärung durch verschiedene Bacillus coli-Kulturen in verschiedenen Medien unterwarf. Die in einem gegebenen Medium erhaltenen Werte zeigen bemerkenswerte Übereinstimmung; dagegen wurden Unterschiede beobachtet, wenn die gleichen Organismen in verschiedenen Medien kultiviert wurden. Es scheint, daß bei länger dauernder Gärung andere toxische Substanzen sich anhäufen und ihre eigene verhältnismäßig geringe Wrkg. mit zur Geltung bringen. Die Endwerte für die H-Ionenkonzentration weichen so wenig voneinander ab, daß man in Übereinstimmung mit MICHAELIS und MARCORA (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 14. 170; C. 1912. II. 1046) die End-H-Ionenkonzentration als eine physiologische Konstante für Bacillus coli betrachten kann. (Journ. of Biol. Chem. 22. 87—98. August. Washington, Columbia. United States Department of Agriculture.) HENLE.

James N. Currie und Charles Thom, *Ein Oxalsäure erzeugendes Penicillium.* Ein aus schimmeligem Mais zu gewinnender, aber auch in Bodenkulturen auftretender Pilz, welcher *Penicillium oxalicum* genannt werden soll, erwies sich als fähig, aus Rohrzucker, Glucose, Lactose, Kartoffelstärke oder Pepton beträchtliche Mengen Oxalsäure zu erzeugen. (Journ. of Biol. Chem. 22. 287—93. Septbr. Washington, Columbia. United States Department of Agriculture.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fritz Levy, *Über Katakidtabletten.* (Vgl. KÖTHNER, S. 852.) Die Katakidtabletten (Hersteller: Chemische Industrie PLITT, Berlin u. Breslau) besitzen gegenüber Cholera-, Thyphus- und Ruhrerregern keine genügende Desinfektionsfähigkeit. Da sie einen Schutz vortäuschen, den sie nicht besitzen, stellen sie eine große Gefahr dar. (Münch. med. Wehschr. 62. 1424. 19/10. Bromberg, Reservelazarett.) BORINSKI.

Kurt Halbey, *Zinkhüttenbetrieb und Bleivergiftung.* Seit dem Jahre 1909 sind auf Veranlassung des Ministers für Handel und Gewerbe die Belegschaften der Zink- und Rösthütten des Kreises Kattowitz O.-S. auf Bleikrankheiten untersucht worden unter Berücksichtigung der ersten krankhaften Anzeichen. Es wird über die Ergebnisse der Untersuchungen von 1909—1914 einschließlich berichtet. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3] 50. 256—326. Oktob. 1915. Kattowitz.) BORINSKI.

H. Kutteneuler, *Die Entwicklung der Nahrungsmittelchemie und Nahrungsmittelkontrolle im Deutschen Reiche.* Zusammenfassende Darst. der Entwicklung auf diesen Gebieten, unter besonderer Berücksichtigung der beobachteten Verfälschungen, von den Anfängen der Kontrolle im Mittelalter bis zur Gegenwart. (Die Naturwissenschaften 3. 509—13. 1/10. 521—24. 8/10. Elberfeld.) RÜHLE.

J. J. L. van Rijn. *Die Zusammensetzung von Holländer Käse und die Kontrolle der Herstellung von Holländer Käse aus Vollmilch.* Holländer Käse wurde ursprünglich in Nord- (Edamer Käse) und Südholland (Goudakäse) aus Vollmilch

gewonnen. Zurzeit wird Edamer Käse allerdings meist aus einem Gemisch aus leicht entrahmter Abendmilch und der vollen Morgenmilch bereitet. Goudakäse wird auch jetzt noch fast ausschließlich aus Vollmilch gewonnen. Der durchschnittliche Fettgehalt der Trockensubstanz von Goudakäse und Vollmilch schwankte in den Jahren 1907—1913 zwischen 48,5 und 50,6%. Erfahrungsgemäß kann jeder Käser ganz unabhängig vom Fettgehalte der Vollmilch einen Goudakäse von wenigstens 45% Fett in der Trockensubstanz herstellen. Edamer Käse soll nach allgemeinem Übereinkommen nicht weniger als 40% Fett in der Trockensubstanz erhalten. Weitere Bemerkungen betreffen die Käseerzeugung in Holland nach Art und Menge und die Ausführung der unter Oberaufsicht der Regierung stehenden Kontrolle der Käseerzeugung. (The Analyst 40. 391—98. September. [2/6.*].) RÜHLE.

Arnold Wahl, Brotverbesserung mittels natürlicher Milchsäure. Nach Verss. des Vfs. wird Brot durch einen gewissen Gehalt von natürlicher, im Teiche gebildeter Milchsäure bedeutend verbessert, nicht nur was die Haltbarkeit und das Aussehen anbelangt, sondern auch in physiologischer Hinsicht durch B. von l. Protein und Phosphaten, sowie l. Kohlenhydraten, welche einen ausgezeichneten Nährstoff für die Hefe abgeben. Gleichzeitig verhindert die Milchsäure das Wachstum wilder Hefen, welche eventuell einen schlechten Brotgeschmack erzeugen können. Zur B. der Milchsäure im Teiche eignet sich am besten ein Zusatz von Reinkultur des *Bacillus Delbrücki*, weniger gut wirkt Buttermilch oder reine Milchsäure. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 773—75. September. [31/3.*]. Chicago. Institut für Bäckereiunterss.) GRIMME.

K. Alpers, Fadenziehendes Brot. Die Erscheinung des Fadenziehens beim Brot wird durch Bakterien aus der Gruppe der Kartoffelbacillen hervorgerufen. Als sehr gutes, leicht anwendbares Gegenmittel wird empfohlen, dem für 20 kg Teig benötigten W. 5 g reine Milchsäure zuzusetzen. (Pharmaz. Ztg. 60. 568—69. 1/9. Tübingen.) DÜSTERBEHN.

J. W. Marden und J. A. Montgomery, Die Laugenentschälung von Mais zur Maismehlfabrikation. Die Verss. der Verff. ergaben, daß die Maisschälung durch NaOH durch kein anderes Verf. praktisch ersetzbar ist. Die besten Konzentrationen werden experimentell festgelegt (s. Original). Die Laugeneinw. soll bei 70° ca. 1½ Stdn., resp. 90° ca. 1 Stde. betragen. Es ist unbedingt nötig, daß nach der Schälung die Lauge vollständig ausgewaschen wird. Gelindes Rühren begünstigt die Einw. der Lauge. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 850—53. Oktober. [7/5]. Columbia. Univ. für Missouri.) GRIMME.

Medizinische Chemie.

Ernst Hirsch, Beitrag zur Salz- und Diuretinhyperglykämie. Die Versuche wurden an Kaninchen unter Berücksichtigung der psychischen Einflüsse (vgl. HIRSCH u. REINBACH, Ztschr. f. physiol. Ch. 91. 292; C. 1914. II. 427) ausgeführt, der Blutzucker nach BANGS Mikromethode bestimmt. Injektion großer Mengen von 0,85%ig. u. 2,5%ig. NaCl-Lsg. intravenös bewirkte keine bemerkenswerte Steigerung des Blutzuckers, demgemäß auch trotz starker Harnvermehrung keine Glucosurie. 10%ige Lsg. bewirkte regelmäßig starkes Ansteigen des Blutzuckers, bis 0,35%, u. Glucosurie. Diese ist lediglich Folge der Hyperglykämie, während die Polyurie reine Salzwrgk. ist. 2- u. 2,5%ige Na₂CO₃-Lsg., 1- u. 2%ige Na₂H₃O₂-Lsg. und 1%ige CaCl₂-Lsg. vermehrten den Blutzucker nicht, wohl aber 1%ige

MgSO₄-Lsg. Die Hyperglykämie wird hier, wie bei NaCl, vom Zentralnervensystem ausgelöst u. ist als ein Teil der Mg-Asphyxie u. -Narkose anzusehen.

Die Hyperglykämie durch Diuretin tritt stärker hervor, wenn die Tiere vorher reichlich mit Kohlenhydraten (besonders Rüben) gefüttert waren, und weit stärker nach intravenöser als nach irgend sonstiger Injektion. Wiederholung der intravenösen Injektion bewirkt weitere Steigerung. Die Menge des Diuretins bedingt ihre Höhe nicht, es scheinen vielmehr individuelle Einflüsse mitzuspielen. Glucosurie tritt erst ein, wenn der Blutzuckergehalt mindestens 0,27% erreicht hat, die Konzentration, bei der auch in anderen experimentellen Diabetesformen die Kaninchenniere für Zucker undicht wird; es handelt sich also bei der Diuretinglucosurie nicht um einen Nierendiabetes. Die Polyurie trat auch bei Diuretin ein in den Fällen, wo es nicht zur Glucosurie kam. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 227—63. 19/6. [6/5.] Wiesbaden. Lab. d. städt. Krankenhauses.) SPIEGLI.

R. A. Kocher, *Die Hexonbasen bösartiger Geschwülste*. Mehrere Krebsgeschwülste, ein Endotheliom u. ein Lymphosarkom, frischen menschlichen Leichen entstammend, wurden auf ihren Gehalt an Arginin, Histidin und Lysin untersucht. Der Gehalt der Tumoren an den verschiedenen Hexonbasen erwies sich als etwa doppelt so hoch wie der von normalem Gewebe. (Journ. of Biol. Chem. 22. 295—303. Septbr. San Francisco. University of California.) HENLE.

M. L. Menten, *Die Acidität des unverdünnten normalen Magensaftes im Fall einer menschlichen Magen fistel*. Mit Hilfe der Gaskettenmethode wurde die H-Ionenkonzentration des Magensaftes eines Patienten bestimmt, welcher an völliger narbiger Stenose der Speiseröhre litt. Die erhaltenen Zahlen liegen zwischen 0,01 und 0,119; sie stimmen gut überein mit den von CARLSON (S. 963) durch Titration gewonnenen Werten. (Journ. of Biol. Chem. 22. 341—43. Septbr. Chicago. Universität.) HENLE.

Erich Leschke, *Über die lokale Behandlung der Diphtherie mit Tribrom-β-Naphthol (Providoform)*. Durch lokale Behandlung mit Providoform wird erreicht, daß die Beläge sich rasch abstoßen, rasch Bacillenfreiheit erzielt wird und dadurch weitere Übertragungen der Diphtherie vermieden werden. (Münch. med. Wehschr. 62. 1381—83. 12/10. Berlin. II. med. Univ.-Klinik der Kgl. Charitee.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

Rapp, *Über Veränderungen bei Jodbenzin*. Die Beobachtung, daß das aus Leichtbenzin und Jod hergestellte Jodbenzin sich mit der Zeit entfärbt und zugleich einen schwarzen Nd. abschied, veranlaßte den Vf. zu einer näheren Unters. dieser Erscheinungen. Die Ergebnisse waren folgende. Eine Lsg. von Jod in PAe. verändert sich weniger stark, als eine solche in Handelsbenzin. Das Jodbenzin mit Paraffinölzusatz war am schlechtesten haltbar. Mit dem Verschwinden des freien Jods in der Jodbenzinslg. tritt die B. freier HJ auf. Letztere S. ist in Bzn. bis zu 0,06% l. Der Nd. bestand aus einer anscheinend nicht einheitlichen jodhaltigen KW-stoffverb. — Jodbenzin ist demnach tunlichst mit PAe. zu bereiten, in braunen Flaschen abzugeben und in größeren Mengen nicht auf längere Zeit vorrätig zu halten. Ein Zusatz von Paraffin ist nicht zu empfehlen. Jodbenzin kann durch Jodbenzinoform ersetzt werden, da letzteres keine Veränderungen im Jodgehalt zeigt und außerdem jede Feuergefahr ausschließt. Dagegen klagen die Ärzte bei der Verwendung von Jodbenzinoform über einen üblen Geruch und eine

betäubende Wrkg. dieses Präparates. (Pharmaz. Ztg. 60. 609—10. 18/9. München. Lab. d. Krankenhausapotheke l. d. I.)

DÜSTERBEHN.

C. Mannich, *Antagan*. Dieses von dem Chemischen Laboratorium, Berlin, Schicklerstr. 12, vertriebene Gichtmittel zum äußerlichen Gebrauch besteht aus 2 nacheinander anzuwendenden Fl. Fl. I. besteht aus mit synthetischem Campher hergestelltem Campherspiritus, dem 0,24% freie Salicylsäure zugesetzt sind, Fl. II. aus feuchtem, mit 0,036% NH_3 versetztem Chlf. Die letztere Fl. enthielt entgegen den Angaben des Fabrikanten kein „Jodstickstoffpräparat“. (Apoth.-Ztg. 30. 517. 15/9. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

H. H. de Wolff, *Über den Nitrit- und Aldehydgehalt von Nitris äthylicus cum spiritu, bereitet nach den Vorschriften verschiedener Pharmakopöen*. Es empfiehlt sich, Äthylnitrit in kleinen, braunen vollgefüllten Flaschen aufzubewahren. Die gasvolumetrische Methode zur Unters. des Äthylnitrits verdient gegenüber der von GRÜTZNER den Vorzug. Der Aldehydgehalt nimmt bei den durch Dest. bereiteten Präparaten mit dem Nitritgehalt zu. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 1415—22. 25/9. Vortrag a. d. Versammlung d. Pharm.-wiss. Gesellsch. am 16/7. Groningen.)

SCHÖNFELD.

Agrikulturchemie.

H. I. Waterman, *Umsetzungen in Kartoffeln während des Trocknens. III*. (Vgl. Chemisch Weekblad 12. 48; C. 1915. I. 761.) Die Saccharosezunahme beim Trocknen von Kartoffeln bei niedrigen Temp. wurde von neuem beobachtet. Parallel damit war die Menge der in A. l. Stoffe beim Trocknen bei 40° höher als beim Trocknen bei 105°. (Chemisch Weekblad 12. 924—27. 9/10. Dordrecht.)

SCHÖNFELD.

H. Thoms, *Über Mentholgewinnung in Deutschland und in den deutschen Kolonien*. Mitteilung IV. (III. Mitteilung siehe Apoth.-Ztg. 28. 672; C. 1913. II. 1164.) Blätter einer im Sommer 1913 in Dahlem gezogenen Kultur von *Mentha canadensis* var. *piperascens* Briq. lieferten weniger äth. Öl, als die im Vorjahre untersuchten aus Okahandja (l. c.), nämlich nur 1,071% des lufttrockenen Materials, aber von nahezu gleichem Mentholreichtum. Die Konstanten waren: $D_{20}^{18,5}$ 0,9018. $E_{20} + 19,2^\circ$, $\alpha_D^{23,5} = -37,40^\circ$, SZ. 1,64, EZ. 8,77, VZ. des acetylierten Öles 298,30, Menthol frei 80,58%, gebunden 2,44%. (Arbeiten aus dem Pharm. Inst. d. Univ. Berlin 11. 57. 1914. [1913.]

SPIEGEL.

E. Beckmann, *Chemische Bestimmung des Nährwertes von Holz und Stroh*. Auf Anregung von HABERLANDT (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1915. 243; C. 1915. I. 1326) hat Vf. in Gemeinschaft mit W. Lenz, E. Bark, O. Liesche und R. Paul den Rohprotein-, Fett-, Stärke- und Aschegehalt der Birke, Erle, Ruster und des Ahorns auf chemischem Wege bestimmt. Die Stärke wurde durch Aufschließen des fein gepulverten Holzes mit W. bei 108—110° während 8 Stdn. u. darauffolgendes Erhitzen des Filtrates (100 ccm) mit 10 ccm 25%ig. HCl während 3 Stdn. auf dem Wasserbade ermittelt. Gefunden wurden folgende Werte:

	Rohprotein	Fett	Stärke	Asche
Ahorn	1,62	0,48	2,65	0,79
Birke	1,15	1,35	0,95	0,68
Erle	1,94	0,49	1,54	0,71
Ruster	2,04	0,37	5,90	0,91

Die Bäume waren im Herbst 1914 gefällt, die Bestst. im März 1915 ausgeführt worden. Wurde das Holzmehl mit H_2SO_4 von der bei der Holzfaserbest. nach WEENDER üblichen Konzentration aufgeschlossen, so wurden weitere Cellulosen, bezw. Pentosane in Lsg. gebracht, und zwar, auf Stärke umgerechnet, beim Ahorn 2,29%, bei der Birke 3,40%, der Erle 3,91%, der Rüster 3,37%.

Die Unters. von frischem Material (März 1915) ließ bei dem Holzmehl aus Birke, Ahorn, Erle u. Rüster mit Jodjodkaliumlsg. u. Mk. keine deutliche Bläuung, bei solchem aus Pappel und Weide stärkere Jodrk. erkennen. Die Stärkebest., ausgeführt wie oben, lieferte bei der Birke 3,67% bei einem Fettgehalt von 2,44%. — Eine Wiederholung der Verss. von LECLERC DU SABLON (C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 866; C. 1903. I. 41) ergab, daß die von dem genannten Forscher gefundenen hohen Stärkezahlen des Holzes der Eßkastanie dadurch erhalten worden sind, daß der wässerige Stärkeauszug nicht abfiltriert, sondern zusammen mit dem Holzurückstand nachher mit 2,5%ig. HCl erhitzt worden war. Nach den Methoden des Vfs. lieferte das Holz der Eßkastanie 1,90% Rohprotein, 0,43% Fett, 2,65% Stärke und 0,69% Asche, bei der direkten Hydrolyse durch 2,5%ig. HCl aber 22,56% hydrolysierte Substanz. Das frische Holz der Birke lieferte bei der gleichen Behandlung mit 2,5%ig. HCl 26,81% reduzierende Substanz, als Stärke berechnet. — Das Holz bestand zu ca. 50% aus Rohfaser.

Feines Haferstrohmehl lieferte nach der Methode des Vfs. 3,61% Fett, 3,30% Stärke u. 9,98% Asche, beim Erhitzen mit 2,5%ig. HCl aber 26,12% reduzierende Substanz, berechnet als Stärke. Bei der mkr. Unters. wurden nur vereinzelte Stärkekörner gefunden. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1915. 638—44. Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) DÜSTERBEHN.

E. Beckmann, *Seetang als Ergänzungsfuttermittel*. (Vgl. vorst. Ref.) In Gemeinschaft mit E. Bark bestimmte Vf. in der l. c. angegebenen Weise den Nährwert von drei verschiedenen Sorten Tang. A ist geschnittener Ost- oder Nordseetang, B *Fucus vesiculosus* und *Fucus serratus* von der Westküste Frankreichs, C *Fucus balticus* von der Ostsee. B 1 war 3 Stdn. mit fließendem W. gewaschen, dann wieder bei 110° getrocknet worden, B 2 war ungewaschenes Prod. Folgende Werte wurden erhalten:

Rohprotein	Fett	Stärke, durch Wasser aufgeschlossen	Stärke, durch 2,5%ig. HCl aufgeschlossen	Rohfaser	Asche	KCl	Jod
A 5,69		10,55	15,88	5,38			
B 1 5,69	2,24	7,28		6,29	14,95		
B 2		8,54			23,42	6,29	0,32
C 4,98	0,89	13,91		6,45	18,28	2,46	Spur

Vorläufige Fütterungsverss. haben bereits ergeben, daß der Tang dem Viehfutter ohne Schaden beigemischt werden kann u. von den Tieren ohne weiteres angenommen wird. Ein Übergang des Tanggeruches auf das Fleisch oder die Eier der Versuchstiere konnte bisher nicht beobachtet werden. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1915. 645—51. [29/7.] Berlin-Dahlem. Kaiser WILHELM-Inst. f. Chem.) DÜSTERBEHN.

Karl Windisch, *Die Verwertung der Brauereiabfälle als Futtermittel*. Es wird auf die Möglichkeit der Verwendung der Hefe, des Faßgelägers, der Hopfentreiber usw. nur für Fütterungszwecke hingewiesen. (Wechr. f. Brauerei 32. 93—95. 28/8. Vortrag a. d. Generalvers. d. Württemberg. Brauerbundes am 15/7. in Stuttgart.) SCHÖNFELD.

A. Stutzer, *Versuche über die aus Sphagnumtorf bestehende Torfstreu als Futtermittel verwertbar zu machen.* Vf. versuchte, Torf durch chemische Einflüsse verdaulich zu machen. Nach Erhitzen von Torfstreu mit W. auf 40° während 8 Stdn. lösten sich 1,37% organ. Trockensubstanz mit 0,25% FEHLINGSche Lsg. reduzierender Stoffe. Die Menge der reduzierbaren Stoffe stieg nach Erhitzen des Torfes unter 5 Atm. auf 10,32%; der l. Anteil enthielt Humussäure, N-haltige u. gerbende Substanz. 33% des Gesamt-N (1,1% in der ursprünglichen Substanz) gingen durch das Dämpfen in Lsg.; die gerbende Substanz wurde durch das Dämpfen nicht gänzlich zerstört. — Verhalten der Torfstreu gegen SS.: die l. gemachten Stoffe sind vom Druck, von der Erhitzungsdauer, der Menge der S. und des W. abhängig. Bei 3 Atm. wurden durch 10 Tle. 1%ig. HCl 35,48% der organ. Substanz in l. Form übergeführt; reduzierbare Stoffe 20,81%. Bei 5 Atm. und 20 Tln. 2,5% HCl beträgt die Menge der reduzierbaren Stoffe nach 3 Stdn. 44,29%. Die *Cellulose des Strohes* ist gegen die Hydrolyse viel widerstandsfähiger als diejenige des Torfes. — Die Verdaulichkeit der mit HCl behandelten Torfstreu wurde an Hammeln festgestellt. Die Ergebnisse der *Fütterungsverss.* werden folgendermaßen zusammengefaßt: Die gerbenden Stoffe des Torfes, die Eiweißstoffe des Gesamtfutters unl. machen, sind durch das Verf. zerstört, da ein Teil der N-Substanz des Torfes verdaut wurde. 20% der Rohfaser und 60% der N-freien Extraktstoffe sind verdaulich geworden. (Landw. Vers.-Stat. 87. 215—27. 21/10.) SCHÖNFELD.

A. Stutzer, *Fütterungsversuche mit aufgeschlossenem Roggenstroh.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Dämpfen von Stroh in Ggw. von HCl konnte die Verdaulichkeit erhöht werden. Fütterungsverss. mit mittels HCl aufgeschlossenem und nicht aufgeschlossenem Roggenstroh ergaben folgendes. Von den Bestandteilen des Strohes waren verdaut:

	Häcksel nicht gedämpft	mit saurem W. gedämpft
organische Substanz	47,7%	57,5%
Rohprotein	0,0%	65,7%
Rohfaser	52,0%	53,0%
N-freie Extraktstoffe	39,3%	60,2%
davon Pentosane	71,75%	83,96%

Das gedämpfte Stroh ist hellbraun und riecht angenehm. Das lufttrockene Roggenstroh enthielt an verdaulichen Nährstoffen: Rohfaser, roh 17,97%, aufgeschlossen 18,32%; N-freie Extraktstoffe, roh 18,43%, aufgeschlossen 28,25%; Protein, roh, 0%, aufgeschlossen 1,95%. (Landw. Vers.-Stat. 87. 228—36. 21/10.) SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Sernagiotto, *Spektroskopische Untersuchung von zwei sardinischen Mineralien.* Die spektroskopische Unters. bezog sich auf großblättrigen schwarzen Glimmer u. das rote Pigment des Granulits von Cala Francese (Isola di Maddalena). In jenem wurde Na, Ca, Li, Mg, Fe, Ti, Mn, Cd (?), sowie eine für Sn sprechende Linie, in diesem Na, K, Ca, Ba, Sr, Fe, Al, Ti, Zr (?) nachgewiesen. Der Granulit ist von LOVISATO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 1913) beschrieben worden. Die Analysentabellen s. im Original. (Gazz. chim. ital. 45. II. 86—96. [3/6.].) ETZOLD.

Edgar T. Wherry, *Bemerkungen über Wolframit, Beraunit und Axinit.* Wolframit. 1. von Cornwall, England (D. 7,272), 2. vom Cave Creek, Arizona (D. 7,162). Da die Zus. des Wolframits sehr variabel ist, schlägt Vf. vor, daß man einen solchen be-

zeichnen soll als „Permanganowolframit“, wenn $Mn : Fe > 7 : 1$, „Domanganowolframit“, wenn $Mn : Fe$ zwischen $7 : 1$ u. $5 : 3$ liegt, „Ferromanganowolframit“, wenn $Mn : Fe$ zwischen $5 : 3$ und $3 : 5$ liegt, „Doferrowolframit“, wenn $Mn : Fe$ zwischen $3 : 5$ und $1 : 7$ liegt, und endlich „Perferrowolframit“, wenn $Mn : Fe < 1 : 7$. Danach wäre 1. als „Ferromanganowolframit“, 2. als „Doferrowolframit“ zu bezeichnen. — *Beraunit* bildet in einer alten Eisengrube nahe Hellerstown in Pennsylvania tiefbraune, knollige, bis 5 mm dicke Krusten oder radiale Aggregate an der Oberfläche eines rostig verfärbten Quarzites. Vf. hält das faserige Material für ein „Metakolloid“, aus 4 Analysen konnte keine einfache Formel berechnet werden (s. das Original), D. und die optischen Eigenschaften sprechen jedoch für Beraunit. D. 2,850—2,920, α und $\beta = 1,78$, $\gamma = 1,81$, gerade Auslöschung. Die Varietät *Eleonorit* hält Vf. für eine Mischung von Beraunit u. Dufrenit. Der den Beraunit von Hellerstown begleitende Psilomelan hat nach LANG die Zus. 3. — *Axinit* aus einem Pegmatitgang im Granitgneis bei Avondale, Delaware County, Pennsylvania. Ein stengeliges, fettglänzendes, blaßgelb bis blaßrötliches Stück hatte die Zus. 4, ein Aggregat gelblicher Tafeln (D. 3,25, mittlerer Brechungsindex 1,680, Doppelbrechung 0,008, optisch negativ) die Zus. 5. Die beobachteten Eigenschaften sprechen für Axinit, optisch zeigte sich noch das Vorhandensein von Zoisit. Es ergab sich, daß das Material aus 80 Axinit und 20 Zoisit besteht.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	H ₂ O	WO ₃
1.	0,30	—	0,70	—	—	10,81	12,55	0,80	0,12	—	—	74,84 ¹⁾
2.	0,72	—	—	—	—	18,18	3,37	0,24	—	—	—	73,74 ²⁾
3.	12,0	—	4,5	—	50,5	—	—	—	—	—	22,1	— ³⁾
4.	37,41	(22,93)	—	5,45	—	3,39	3,26	22,47	2,68	0,65	1,76	—
5.	42,92	22,64	—	—	—	3,16	5,19	20,00	1,55	—	—	—

¹⁾ Dazu 0,26 Ta₂O₅ + Nb₂O₅. — ²⁾ Dazu 1,34 CuO, 1,50 Ta₂O₅, 0,70 Nb₂O₅. — ³⁾ Noch bestimmt 3,2 P₂O₅.

(Proceed. of the U. St. Nat. Mus. 47. 501—11; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 165. 160. 148—49. 12/10. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

H. S. Shelton, *Widerspruch in geochemischen Angaben*. Bei der Fortsetzung seiner Kritik an den geochemischen Angaben (vgl. Chem. News 102. 75; 110. 307; C. 1910. II. 1162; 1915. I. 1339) zeigt Vf. an den aus CLARKES Data of Geochemistry (U. St. Geol. Surv. Bulletin Nr. 491) entnommenen Angaben für die mittlere Zus. der Gesteine, die im Jahr abgetragenen, bzw. gelösten Mengen, die mittlere Zus. des Fluß- und Meerwassers, daß der von ihm an den zitierten Stellen hervorgehobene Widerspruch tatsächlich besteht u. nur mit irrigen Annahmen bei der Wasseranalyse erklärt werden kann. (Chem. News 112. 85—88. 20/8.) ETZOLD.

A. N. Winchell, *Eine Theorie über die Herkunft des Graphites, dargelegt an den Graphitlagerstätten bei Dillon, Montana*. Vf. zeigt die Haltlosigkeit der Annahme, daß der in Eruptivgesteinen auftretende Graphit aus dem Zerfall von Carbiden oder KW-stoffen hervorgegangen sei, und weist darauf hin, daß viel wahrscheinlicher die Reduktion der Oxyde des C die Bildungsquelle des Graphits sei. Diese Annahme wird durch die Gleichgewichte zwischen C, CO, CO₂, H₂ gestützt, nach denen oberhalb 700° CO, CO₂, H₂, oberhalb 900° CO und H₂, unterhalb 500° H₂O u. C die vorwiegenden Endprodd. der Rkk. sein werden. Wo also in Magmen CO₂, CO, H₂ in genügender Menge vorhanden sind, wird bei der Abkühlung unter 500°, wenn ein Entweichen der Gase unmöglich ist, C zur Abscheidung gelangen. W., welches bei hoher Temp. auf kohlehaltige Schichten einwirkt, kann unter B.

von H_2 Kohlenstoff in seine Oxyde überführen; kühlt die so entstandene Lsg. sich auf tiefere Temp. (unter ca. 600°) ab, so wird die Rk. rückläufig, und C kommt zur Ausscheidung. Auf diese Weise ist ein Transport und eine Anhäufung von C möglich. (Econ. Geol. 6. 218—30; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 204—5. 12/10. Ref. WEIGEL.) ETZOLD.

F. Berwerth, *Quarz und Tridymit als Gemengteile der meteorischen Eukrite*. In den Eukriten von Juvinas, Stannern, Jonzac u. Peramiho läßt sich freie Kieselsäure als Quarz und Tridymit nachweisen. Beide Minerale sind an den braunen Augit gebunden u. das Resultat einer Pyromorphose desselben. Das TSCHERMAKsche Molekül $FeFe_2SiO_6$ wandelt sich unter Neubildung von Quarz oder Tridymit und Magnetit etwa nach der Formel $FeFe_2SiO_6 = SiO_2 + Fe_3O_4$ um. Bei Juvinas war die Erhitzung stärker, wie die weitgehende Frittung beweist; dieser Eukrit hat demnach Tridymit ausgeschieden, die übrigen schwächer erhitzten Steine konnten auch Quarz bilden. Der Gehalt an freier Kieselsäure nähert die Eukrite den irdischen Quarz- oder den Kongadiabasen. Der Unterschied bleibt aber bestehen, daß in letzteren Quarz und Magnetit primäre (autochthone) Bestandteile, in ersteren sekundäre Prodd. einer pyrogenen Umwandlung sind. (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 121. Abt. I. 763—83; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 166. 12/10. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

G. P. Merrill, *Ein neuer Meteoritfall bei Holbrook, Navajo County, Arizona*. Der Meteoritfall vom 19. Juli 1913 lieferte 3000 Steine im Gewicht von 122580 g. Der aschgraue Chondrit ähnelt dem von Allegan, Michigan. Erkennbar sind metallisches Eisen und reichlicher Troilit. Der Meteorit bestimmt sich als krystalliner, sphärolithischer Chondrit CeK. WHITEFIELDS Analyse ergab 0,11 Schreibersit, 7,56 Troilit, 4,85 Metall, 87,48 Silicate. Im metallischen Anteil fanden sich 8,68 Ni, 0,64 Co, 0,29 Cu, 90,50 Fe, im silicatischen die untenstehenden Zahlen. Das Schwefelisen hatte $D^{22,6}$ 4,61, enthielt 63,62 Fe und 36,50 S, ist also Troilit.

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	MnO	NiO	Summe	$D^{22,6}$
41,93	4,30	21,85	2,40	29,11	Sp.	0,25	0,08	99, 2	3,48

(Smithsonian Miscell. Collections 60. No. 9; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 167. 12/10. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

A. Kupffer, *Zur Beschreibung der Meteoriten von Augustinowka, Petropawlowsk und Tubil*. Die in der Sammlung des Petersburger Berginstituts aufbewahrten Meteoriten sind bisher nur unvollkommen beschrieben worden. Mit Augustinowka ist Werchne-Dnjeprowsk identisch. Das oktaedrische Eisen enthält viel Schreibersitkrystalle, umgeben von Kamazitbalken, die ihrerseits von Taenit umschlossen werden. Sehr wenig Plessit, dagegen viele Troilitknollen mit Schreibersithülle u. einer dicken Kamazitschicht. Im Zentrum der Knollen meist Körnchen von Eisen u. Graphit. — Petropawlowsk wurde 1840 im Gouvernement Tomsk gefunden auf einer Kalkbank unter einer 9,6 m mächtigen goldführenden Schicht. Die 1—2 mm dicken Kamazitbalken dieses oktaedrischen Eisens sind von dünner Taenithülle umgeben. Plessit wenig, stellenweise von Schreibersit durchsetzt. — Das oktaedrische Eisen von Tubil wurde 1891 gefunden. Nach dem Ätzen treten große Flecken hervor, die ihre Politur behalten und heller als der übrige Teil des Meteoriten sind. Troilitknollen mit Graphiteinschlüssen sind von Schreibersit und Kamazit umhüllt, welcher letzterer auch Taenit umschließt. (Ann. de l'Inst. d. Mines. à St.-Petersbourg 3. 315—18; N. Jahrb. f. Mineral. 1915. II. 169—70. 12/10. Ref. DOSS.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

G. A. Burrell und I. W. Robertson, *Die Bestimmung von Benzol in Gasgemischen*. Die Vf. benutzen zur Best. von Bzl. in Gasgemischen den App. Fig. 12, dessen Einrichtung und Wirkungsweise sich zwanglos aus dem Bilde ergibt. Evakuieren des App., Einströmenlassen des Gases bei normalem Druck und Einsetzen bis über beide Kugeln in eine Mischung von fester CO_2 mit Aceton oder A. Nach 10 Minuten abermals evakuieren, sämtliche in Steinkohlen- und Wassergas vorkommenden Gase (CO_2 , O_2 , CO , H_2 , CH_4 , N_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} und C_4H_8) destillieren über mit Ausnahme von Bzl. Hahn schließen, Kältequelle entfernen, Bzl. bei Zimmertemp. verdampfen lassen und Barometerstand ablesen. Benzoldruck $\times 100$ dividiert durch Barometerstand = % Bzl. In einer zweiten Versuchsreihe wird der Nachweis geführt, daß das bei so niedriger Temp. und Druck verbleibende Gas tatsächlich Benzol ist, und sein Kp. in hohem Vakuum — 78° ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 669—70. August. [29/4.]. Pittsburgh. Lab. für Gasunterss. des Bureau of Mines.)

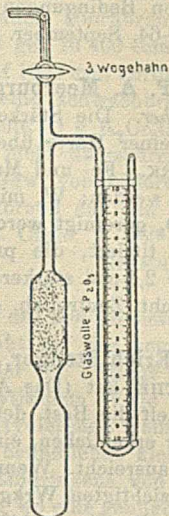


Fig. 12.

P. E. Brown und H. W. Johnson, *Einfluß des Pulverns auf die Reaktion von Bodenproben bei Bestimmungen nach der Veitchmethode*. Auf Grund eingehender Versuche kommen die Vf. zu dem Resultate, daß das Pulvern von Bodenproben einen Rückgang der Acidität bis zur basischen Reaktion bewirken kann. Der Rückgang der Acidität wächst mit dem Feinheitsgrade der Pulverung und macht sich stärker bei groben Sandböden als bei feinen bemerkbar. Es empfiehlt sich, Bodenproben erst nach der Best. der Rk. nach der VEITCHschen Methode zu pulvern. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 776—77. September. [16/4.]. Amer. Lab. für Bodenchemie u. -Bakteriologie des Iowa State College.)

GRIMME.

F. Bordas. *Die physikalischen und chemischen Konstanten der Mineralwässer*. Vf. entwickelt einen Arbeitsplan, nach welchem es möglich ist, die Identität eines Mineralwassers und eine ev. Verfälschung desselben nachzuweisen. Zu diesem Zwecke schlägt er vor, folgende physikalischen und chemischen Konstanten zu bestimmen. — 1. Physikalische Bestst.: Brechungsvermögen, Oberflächendruck (Capillarität), kryoskopischer Punkt, elektrischer Widerstand, elektrisches Leitvermögen, Ionisation, spektrophotometrische und spektrographische Unterss. — 2. Chemische Bestst.: Direkte Bestst. des festen Rückstandes bei 180° , des Sulfatrückstandes, der Alkalinität. Best. des bleibenden festen Rückstandes bei 180° , des Sulfatrückstandes, der Alkalinität, des Chlors, des Nitrat-N und der charakteristischen Elemente. — Es werden die einzelnen Methoden eingehend beschrieben und die bei den Quellen von VICHY erhaltenen Resultate mitgeteilt. Im Anschluß hieran werden diese Ergebnisse besonders erörtert. (Ann. des Falsifications 7. 387—407. Aug.—Dez. 1914.)

DÜSTERBEHN.

Frank E. Hale und Thomas W. Melia, *Vergleich der Methoden zur Bestimmung des Fäulnisgrades oder des Sauerstoffbedürfnisses*. Die Verss. der Vf. er-

strecken sich auf die sog. englische Verdünnungsmethode und ihre verschiedenen Modifikationen unter Verwendung eines O-Überschusses und die LEDERERsche Nitratmethode bei der Unters. von *Abwässern*. Es ergab sich, daß die Verdünnungsmethode unter Anwendung von Methylenblau oder -grün zurzeit die einzige brauchbare Methode darstellt. Eine Vers.-Dauer von 5 Tagen bei 37° ist besser als eine zehntägige bei 20°. Die ursprüngliche englische Methode birgt zu schwerwiegende Fehlerquellen in sich. Die Nitratmethode liefert unter gewissen, genau einzuhaltenden Bedingungen brauchbare Werte. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 760—64. September. [7/4.]. Brooklyn, New York. Mt. Prospekt Lab.) GRIMME.

P. A. Meerburg, *Die Stärkebestimmung in Wasser nach der Methode von Blacher*. Die Stärkebest. nach BLACHER liefert zufriedenstellende Resultate. W. mit einer Härte über 20° müssen verd. werden, entsprechend der Methode von CLARK. Fe- und Mn-haltiges W. muß vor der Best. von diesen Bestandteilen befreit werden; W. mit hohem Gehalt an organischen Stoffen muß mittels HCl und HNO₃ gereinigt werden. W. mit einem Härtegrad unterhalb 10° D. wird mit einer Lsg. titriert, die pro cem 1° D. angibt; W. von höherem Härtegrad wird mit einer 2,5-mal stärkeren Lsg. titriert. (Chemisch Weekblad 12. 920—24. 9/10. [3/8.] Utrecht. Zentrallab. d. Volksgesundheitsamtes.) SCHÖNFELD.

Erich Stenger, *Die Messung der Lichtempfindlichkeit photographischer Platten*. MIETHE hat (Das Atelier des Photographen 1914. 13) als Methode der Empfindlichkeit die Best. desjenigen Lichtquantums vorgeschlagen, welches zur Erzielung einer erheblichen, ein für allemal festgesetzten Dichtigkeit des entwickelten Negativs ausreicht. Wenn man die festgesetzte Dichtigkeit so wählt, daß sie etwa der beabsichtigten Wrkg. eines mittleren Tones im Negativ entspricht, würde diese Best. für die praktische Verwendung der Platte viel mehr aussagen, als die Angabe des Schwellenwertes. Diesen Vorschlag realisiert Vf. nunmehr. (Das Atelier des Photographen 1914. 4 SS. März 1914. Photochem. Lab. d. Kgl. Techn. Hochschule. Berlin-Charlottenburg. Sep. v. Vf.) BYK.

Alan N. Drury, *Die Brauchbarkeit der mikrochemischen Probe für die Sauerstofforte in Geweben*. Die von UNNA mit Rongalitweiß ausgeführten Verss. sind nicht beweisend für seine Annahme, daß dieser Farbstoff ein spezifisches Färbemittel für die Sauerstofforte in Geweben darstellt. Seine Theorie der Färbung durch Oxydation und Reduktion ist deshalb hinfällig. — Behandlung einer Oberfläche mit verschiedenen chemischen Substanzen beeinflußt in merklicher Weise die darauf erfolgende Kondensation von Methylenblau. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 88. 166—76. 27/8. 1914. Cambridge. Physiol. Lab.) HENLE.

W. Smith, *Bestimmung von Selen in Schwefel*. Vf. arbeitet wie folgt: ca. 50 g fein gepulverter Schwefel mit ca. 55 cem Brom 15 Minuten stehen lassen, überführen in einen Scheidetrichter und 1 Min. mit 40 cem Bromwasser kräftig schütteln, gebildeten Bromschwefel von der wss. Lsg. trennen und letztere durch angefeuchtetes Filter filtrieren. Behandlung des S₂Br₂ noch zweimal mit 2 cem Brom und 40 cem Bromwasser wiederholen. Vereinigte wss. Lsgg. aufkochen bis zur Klärung und mit Sulfitlsg. entfärben. Se fängt hierbei schon meistens an auszufallen. Nach dem Verd. auf 250 cem zwecks vollständiger Fällung mit 15 cem HCl und 5 g KJ kochen. Gemäß der Gleichung $H_2SeO_3 + 4HJ = 3H_2O + 2J + Se$ wird Se vollständig gefällt und geht alsbald in die schwarze Modifikation über. Freies Jod durch Zusatz von 5 cem Sulfitlsg. entfernen, 20 Min. kochen, durch tarierten Goochtiegel filtrieren, mit h. W. auswaschen und bei 100° zur Gewichtskonstanz trocknen.

(Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 849—50. Oktober. [21/5.]. Yarraville, Melbourne (Australien). Lab. der Cuming Smith u. Co. Pty. Ltd.) GRIMME.

Fred C. Bowman und W. W. Scott, *Titration von Nitraten mit Ferrosulfat*. Auf Grund eingehender Verss. geben Vff. folgende Arbeitsvorschrift: Die Menge HNO_3 , welche titriert werden soll, soll ca. 0,3—0,6 g betragen. Zu 100 ccm nitratfreier konz. H_2SO_4 werden in mit W. gekühltem Becherglas 10 ccm der zu untersuchenden Lsg. auf den Boden des Glases gegeben unter gelindem Umrühren mit der Pipette. Titrieren mit Ferrosulfatlsg. (176,5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ gel. in 400 ccm W., versetzt mit 500 ccm verd. H_2SO_4 (1:1) nach dem Abkühlen auf 1000 ccm auffüllen. 1 ccm = 0,02 g HNO_3 und enthält 0,8 ccm W.), bis die Fl. eine schwachbraune Färbung annimmt. Die FeSO_4 -Lsg. wird gegen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eingestellt. 1 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = 0,6426 g HNO_3 . Die Temp. während der Titration darf 60° nicht überschreiten, der Wassergehalt soll nicht mehr als 25% betragen. Die Ggw. von Chloraten, Bromaten, Jodaten, Chloriden, Bromiden und Jodiden wirkt störend auf den Verlauf der Rk., Nitrit dagegen nicht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 766—64. September. [29/5.]. New York. General Chemical Co.) GRIMME.

M. Pontio, *Kontrollverfahren zur raschen Schätzung der auf den vernickelten Gegenständen niedergeschlagenen Nickelmengen*. Das Verf. beruht auf der gemeinsamen Einw. von H_2O_2 und Mineralsäuren in Ggw. von Fe oder Cu. Bringt man in ein k. Gemisch von verd. HCl und H_2O_2 einen auf elektrolytischem Wege vernickelten Gegenstand, so beobachtet man folgendes. Das oxydierende Gemisch dringt mehr oder minder rasch durch die in dem Ni-Überzug befindlichen kleinen Zwischenräume ein, und zwar hängt die Schnelligkeit dieses Eindringens von der Dichte und Vollständigkeit des Ni-Überzuges ab. In den Fällen, wo eine genügende und gleichförmige Ni-Schicht vorhanden ist, muß die oxydierende Fl. erst einen Teil des Ni zerstören, um zu dem darunter befindlichen Metall gelangen zu können. — Das zur Verwendung gelangende Reagens besteht aus 50 Tln. W., 10 Tln. HNO_3 von 36° Bé., 20 Tln. HCl von 22° Bé. und 20 Tln. H_2O_2 von 12 Vol. Man taucht den vernickelten Gegenstand einige Sekunden in ein Bad von konz. H_2SO_4 , spült ihn mit W. gut nach und trocknet ihn ab. Hierauf bringt man einen Tropfen des Reagens auf eine beliebige Stelle des Gegenstandes, läßt ihn 2 Minuten einwirken und gibt dann einen Tropfen NH_3 von 22° Bé. hinzu. Nach einer weiteren Minute läßt man die Fl. auf eine weiße Porzellanplatte abfließen; sie darf weder blau (Cu), noch gelbbraun (Fe) gefärbt sein. Um in Zweifelfällen die Malvenfarbe des Nickeldoppelsalzes nicht mit der blauen des Kupferdoppelsalzes zu verwechseln, gibt man einen Tropfen von Kaliumferrocyanidlsg. hinzu; nach einer Minute darf keine rote Färbung von Kupferferrocyanid aufgetreten sein.

Diese Einwirkungszeit von 3 Minuten entspricht einer Mindestschicht von 1 mm Ni pro ccm bei Gegenständen aus Cu und von 4 mm Ni bei solchen aus verkupferten Fe. — Mit Hilfe dieses Verf. läßt sich auch die für andere Nickelmengen notwendige Einwirkungszeit leicht bestimmen, auch kann man auf diese Weise den Ag-Gehalt versilberter Kupfer- und Messinggegenstände kontrollieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 175—77. [17/8*].) DÜSTERBEHN.

Arne Westgren, *Über die auslösende Wirkung von Keimen auf das Reduktionsgemisch Goldchlorwasserstoffsäure und Wasserstoffperoxyd*. Die Methode von ZSIGMONDY (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 65; C. 1906. II. 854) wurde einer Nachprüfung unterzogen, um die praktische Anwendbarkeit dieser Keimmethode zur Ermittlung der Größe der Teilchen in Goldhydrosolen zu untersuchen. Dabei wurde die ZSIGMONDYsche Ansicht über die Natur der Keimwrkg. bestätigt. Werden Gold-

keime zu einer Goldchloridlsg. zugesetzt und diese mit Wasserstoffsperoxyd reduziert, so schlägt sich das ausreduzierte Gold nur an den Keimen nieder, wenn sich in dem Reduktionsgemisch hinreichend viele Keime befinden, und wenn die Konzentration des Reduktionsgemisches hinreichend groß ist. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so bilden sich auch spontan Krystallisationszentren. Die Größe der Keime ist für ihre auslösende Wrkg. von keinem Belang.

Da keine bestimmten Grenzen für die Konzentration der Keime und des Reduktionsgemisches, innerhalb welcher keine Krystallisationszentren spontan entstehen, angegeben werden können, so muß man bei Anwendung der Keimethode zur Ermittlung der Teilchengröße hochdispenser Goldsole wenigstens zwei parallele Verss. ausführen, wobei die Menge der Keime, sowie die Konzentration des ganzen Systems variiert werden muß. Nur wenn beide Verss. identische Resultate ergeben, sind sie zuverlässig. Die Reinheit des W. scheint von erheblichem Einflusse auf die spontane Keimbildung zu sein. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 151—60. 19/10. [20/8.] Chem. Univ.-Lab. Uppsala.) JUNG.

George E. Boltz, *Eine verbesserte Methode zur Bestimmung kohlefreier Asche in pflanzlichen Substanzen.* 2—10 g werden in genügend großer Platinschale über kleiner Flamme verkohlt, Kohle nach dem Erkalten mit 20 ccm W. versetzen, filtrieren in gewogenen Kolben und Rückstand 3—4mal mit h. W. waschen. Filter + Kohle veraschen, Asche in den Kolben zur Lsg. geben, abdampfen und bei 100° zur Gewichtskonstanz trocknen. Rohasche. Kolben mit geeignetem Absorptionsgefäß verbinden und CO₂ nach Zusatz von 80 ccm carbonatfreiem W + 20 ccm verd. HCl (1:10) in bekannter Weise übertreiben und nach Neutralisieren der Absorptionsfl. mit $\frac{1}{4}$ -n. HCl (Phenolphthalein) und Zusatz von 2 Tropfen Methylorange 1:1000 mit $\frac{1}{20}$ -n. HCl titrieren. 1 ccm $\frac{1}{20}$ -n. HCl = 0,0022 g CO₂. Kohle, Sand und SiO₂ werden in normaler Weise bestimmt. CO₂ + Kohle + Sand subtrahiert von der Rohasche = kohlefreie Asche. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 859—60. Oktober. 7/5.] Wooster, Ohio. Landw. Vers.-Station.) GRIMME.

Horace T. Brown, *Bemerkung über das scheinbare spezifische Volumen von Alkohol in wässrigen Lösungen wechselnder Konzentration.* Unter dem spezifischem Volumen von A. in einer wss. Lsg. gewisser D. wird das Volumen in der Gewichtseinheit verstanden; es wird ausgedrückt durch die Formel: $\frac{1 - (D - W)}{W}$, in der

D die Dichte der Lsg. bei $\frac{15,6^\circ}{15,6^\circ}$, und W das Gewicht in g des in 1 ccm enthaltenen A. ist. Unterss. über die Veränderungen des Volumens wss. Lsgg. beim Verdünnen können sehr zweckdienlich unter der Annahme durchgeführt werden, daß die Zusammenziehung oder Ausdehnung der Lsg. nur einen der Bestandteile der Lsg. berührt, während der andere keinen Teil daran hat, sondern seine D . unverändert behält. Als Bestandteil der zweiten Art nimmt Vf. das Lösungsmittel, hier also das Wasser, als Bestandteil der ersten Art den gelösten Stoff, hier den Alkohol, an. Die Unterss. zeigen nun zunächst, daß zwischen den $D_{15,6}$ von Alkohol-Wassermischungen von 0,988—0,999 mit zunehmender Verdünnung auch das scheinbare spezifische Volumen des A. zunimmt; es findet also innerhalb dieser Grenzen eine Volumausdehnung statt. Es beträgt z. B. bei einer

$D_{15,6}$	das scheinbare spezifische Volumen	$D_{15,6}$	das scheinbare spezifische Volumen
0,990	1,1750	0,996	1,1850
0,993	1,1807	0,999	1,1890

Weiterhin zeigte sich, daß zwischen den Grenzen der D. 0,8500 u. 0,9900 anfänglich eine Abnahme des scheinbaren spezifischen Volumens bis etwa 0,9700 eintrat, u. daß von da ab wieder eine Zunahme stattfand. Es beträgt z. B. bei einer

das scheinbare		das scheinbare	
D. ^{15,6} _{15,6}	spezifische Volumen	D. ^{15,6} _{15,6}	spezifische Volumen
0,8500	1,222	0,9600	1,147
0,8800	1,204	0,9700	1,146
0,9100	1,184	0,9800	1,156
0,9400	1,160		

Eine genauere Best. dieses Wendepunktes ergab, daß er sehr nahe bei D.^{15,6}_{15,6} 0,9652 liegen muß, wie die folgenden Werte zeigen:

scheinbares		scheinbares	
D. ^{15,6} _{15,6}	spezifisches Volumen	D. ^{15,6} _{15,6}	spezifisches Volumen
0,9646	1,14532	0,9652	1,14520
0,9648	1,14524	0,9654	1,14521
0,9650	1,14525	0,9656	1,14523

Dieser Wendepunkt entspricht sehr genau einem Alkoholhydrat der Formel $C_2H_6O + 8H_2O$ mit 24,21% A.; verd. A. der D.^{15,6}_{15,6} 0,9652 enthält 24,83 Gew.-% A. (The Analyst 40. 379—83. September.) RÜHLE.

Donald D. van Slyke, *Verbesserungen der Methode zur Analyse von Proteinen durch Bestimmung der für die verschiedenen Aminosäuren charakteristischen Gruppen*. Genaue Vorschriften zur Analyse von Proteinen unter Anwendung des in einigen Punkten abgeänderten, im wesentlichen aber schon früher (Journ. of Biol. Chem. 10. 15; C. 1911. II. 1269) beschriebenen Verf. (Journ. of Biol. Chem. 22. 281—85. Sept. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Th. von Fellenberg, *Beitrag zur Untersuchung von Rohrzucker*. Ein als „Sandzucker“ eingelieferter hochwertiger Rohrzucker ergab Wassergehalt 0,11%, Asche 0,02%. Zur Feststellung des Gehaltes an Rohrzucker wurde nicht dieser, sondern die als Invertzucker ausgedrückten organischen Verunreinigungen bestimmt; der Betrag daran war 0,11%. Um dabei die Reduktionswrkg. des Rohrzuckers (vgl. Vf., Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 317; C. 1913. I. 565) möglichst herabzusetzen, wurden 50 ccm einer Lsg. von 20 g Zucker in 200 ccm W. zum Sieden erhitzt und dazu 50 ccm sd. FEHLINGSche Lsg. gegeben und bedeckt 2 Min. im Sieden erhalten. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 197—98. Schweiz. Ges.-Amt [Vorstand: F. SCHAFFER].) RÜHLE.

E. Philippe, *Die Bestimmung des Kaffeeins in Tee nach dem Sublimierverfahren*. III. Mitteilung. (II. vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 351; C. 1914. I. 576.) 1. Teil. Es sind die mit dem Sublimierverf. bereits gemachten Erfahrungen durch Unters. echter Teeproben aus China, Indien, Ceylon und Java erweitert worden. Zunächst berichtet Vf. über eine Nachprüfung dieses Verf. an Hand der Vorschrift, die im „Schweizerischen Lebensmittelbuche“, 3. Auflage, Aufnahme gefunden hat. Anlaß dazu geben einige berechtigte Einwände, die dagegen etwa erhoben werden könnten. Das Verf. ist bereits früher (l. c.) in seinen Grundlagen angegeben; es werden 5 g Kaffeepulver oder höchstens 3 g Tee in einem Scheidetrichter von etwa $\frac{1}{2}$ l Inhalt mit 10 ccm NH_3 -Fl. benetzt und nach einigen Minuten viermal mit je 50 ccm Chlf. während je 3 Minuten geschüttelt. Den Rückstand

der filtrierten Chlf.-Auszüge versetzt man mit 120 ccm W. und 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 und erhitzt auf freier Flamme bis zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird die Lsg. in dem Scheidetrichter, um sie möglichst zu reinigen, mit Ä. ausgeschüttelt. Die saure Lsg. wird dann mit NH_3 übersättigt und weiter, wie früher angegeben (l. c.), behandelt. Vf. erörtert nun diese Vorschrift im einzelnen und weist auf Grund besonderer Verss. nach: 1. Der App. des Vfs. arbeitet zuverlässig, er gestattet mit einer für die Bedürfnisse der Praxis genügenden Genauigkeit Kaffein quantitativ zu sublimieren, sofern nach Vorschrift vorgegangen wird, und insbesondere die zu sublimierende Menge Kaffein 100 mg nicht wesentlich übersteigt. — 2. Es gelingt, Kaffein aus einer wss., ammoniakalischen Lsg. durch Ausschütteln mit Chlf. quantitativ wieder zu gewinnen; der zu erwartende Verlust beträgt hierbei höchstens 0,03%, ein Betrag, der für die Beurteilung von Tee nicht von Einfluß ist. — 3. Es gelingt, durch viermaliges Ausschütteln während je 3 Minuten mit Chlf. alles Kaffein bis auf geringe, zu vernachlässigende Reste aus dem Teepulver auszu ziehen. Die Farbe des Chloroformauszuges bietet keinen Anhalt dafür, ob alles Kaffein extrahiert ist oder nicht. Während das Kaffein im Kaffee mit K vollständig an Chlorogensäure gebunden ist, findet es sich im Tee überwiegend an Gerbstoff gebunden und nur zu etwa $\frac{1}{10}$ der Gesamtmenge in freiem Zustande. Nach DU PASQUIER (Vierteljahresschr. d. Naturforsch. Ges. Zürich 1908. 295) wird ein Teil dieses gebundenen Kaffeins bereits beim Welken und Rollen der Teeblätter, die Hauptmenge indes erst bei der Fermentation des Tees abgespalten, wobei sich der Tee infolge B. von Phlobaphen aus dem Gerbstoffe kupferrot färbt. Durch den Zusatz von NH_3 wird bei dem Verf. des Vfs. auch der Rest des noch gebundenen Kaffeins in Freiheit gesetzt und seine Lsg. in Chlf. ermögllicht. Je nachdem man also NH_3 zugibt oder nicht, hat man es in der Hand, das gesamte oder nur das bereits auf natürlichem Wege abgespaltene Kaffein zu gewinnen. Nach dem bisher im „Schweizerischen Lebensmittelbuche“ angegebenen Verf. für die Kaffeinbest. in Tee von KELLER soll unzerkleinerter Tee verwendet werden; nach den Erfahrungen des Vfs. erscheint es im Gegenteil ratsam, den Tee fein zu mahlen, wodurch bei Doppelunterss. Unterschiede von höchstens 0,1% eintreten. — 4. Die nach dem Verf. des Vfs. vorgeschriebene Reinigung des Rohkaffeins liefert bereits ein fast reines Kaffein, das nun durch die Sublimation vollständig gereinigt wird. Infolge des Ausziehens der sauren Kaffeinlsg. mit Ä. zum Zwecke der Entfernung noch vorhandener Verunreinigungen, deren Hauptmenge sich bereits beim Erhitzen der sauren Lsg. abgeschieden hat, fallen die Kaffeinbestst. durchschnittlich um 0,06% zu niedrig aus. Es wird deshalb vorgeschlagen, den aus dem Gewichte des sublimierten Kaffeins berechneten Kaffeingehalt des Tees um den Betrag von 0,06% zu erhöhen. Auch wenn diese Korrektur unterbleibt, kann behauptet werden, daß bei Kaffeinbestst. im Tee nach dem Sublimierverf. die Fehlergrenze den Wert von 0,1% nicht überschreitet. — 5. Die Wasserbest. im Tee wurde so vorgenommen, daß etwa 3 g feingemahlener Tee in einer Platinschale während 4 Stdn. im Glycerintrockenschranke getrocknet u. dann gewogen wurden. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 177–91. Schweiz. Ges.-Amt [Vorstand F. SCHAFFER].) RÜHLE.

J. F. Hoffmann und Fr. Preckel, *Die Bestimmung des Säuregehaltes in der Kartoffel*. 50 ccm Preßsaft werden mit A. auf 250 ccm aufgefüllt. Nach Schütteln werden 100 ccm Filtrat und 100 ccm W. + 1 ccm Rosolsäure titriert. Als Vergleichslsg. dient eine Lsg. von 80 ccm A. u. 120 ccm W. (Landw. Vers.-Stat. 87. 237–39. 21/10. Inst. f. Gärungsgewerbe. Berlin.) SCHÖNFELD.

Armin Seidenberg, *Methode zur aufeinanderfolgenden Bestimmung von Trockensubstanz und Fett in Milch und anderen Flüssigkeiten*. Zur Bestimmung sind folgende

Geräte nötig: Ein engmaschiges Drahtnetz von oxydiertem Cu von ca. 7×10 cm Größe und ein aus fettfreiem Filtrierpapier hergestelltes Schälchen von $7 \times 10,5$ cm Größe und 4 mm hohen 3 Seitenwänden, während die 4. (Längs-)seite 8 mm hoch sein soll. Die App. werden nach dem Trocknen gewogen, das Drahtnetz auf dem Schälchen mit ca. 4 g Mileh beschickt (bei vorsichtigem Arbeiten kommt kaum Fl. in das Schälchen) und das Ganze bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach dem Wägen Aufrollen des Drahtnetzes zu einer Spirale, Einwickeln in das Schälchen und mit Ä. extrahieren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 769—73. September. [27/4.] City of New York. Chem. Lab. des Gesundheitsamts.) GRIMME.

C. A. A. Utt, *Die Bestimmung von Fett in Eiscreme nach der Babcockmethode.* Die zu untersuchende Probe wird bei 40° gut gemischt, war das Fett bereits ab-geschieden, so muß es durch Zusatz von ein paar Stücken NaOH wieder in Emul-sion gebracht werden. Zur Fettbest. werden 9 g in eine 10% Babcockflasche eingewogen, zugeben von 12—15 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen H_2SO_4 (D. 1,83) und Eg. Kräftig durchschütteln, im Dampfbad unter öfterem Schütteln bis zur tiefschokoladenbraunen Färbung erhitzen, 10 Min. stehen lassen, 10 Min. zentrifugieren, auffüllen mit h. W., nach dem Umschütteln abermals 3 Min. zentri-fugieren (ein Nd. muß vorher durch Zusatz von 5 ccm Säuregemisch zers. werden) und durch Zusatz von sd. W. die Fettschicht in den Flaschenhals bringen. Abermals 2 Min. zentrifugieren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 773. September. [14/6.] Manhattan., Kansas. Nahrungsmittellab. der landwirtsch. Vers.-Station.) GRIMME.

L. J. Geselschap, *Über Pepsinbestimmung.* Vf. hat die Methoden von METT, GRÜTZNER, VOLHARD und FULD-LEVISION verglichen mit Ergebnissen, die im wesentlichen mit denen anderer Forscher übereinstimmen (ausführliche Mitteilung vgl. Dissertation des Vfs., Utrecht 1915). In der Regel genügt die METT'sche Methode. Ist aber die Wirksamkeit des zu prüfenden Magensaftes sehr schwach, oder soll das Ergebnis in sehr kurzer Zeit ermittelt werden, so wird die von GRÜTZNER bevorzugt. Als Standardpräparat von Pepsin, das für klinische Zwecke hinreichend konstant ist, empfiehlt sich das nach PEKELHARING (Ztschr. f. physiol. Ch. 35. 8; C. 1902. I. 1019) bereitete. Es wird zwar aus Magensaft des Hundes reiner als aus Magenschleimhaut des Schweines erhalten; doch genügt auch das aus dieser gewonnene den Ansprüchen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 205—26. 12/6. [20/5.] Utrecht. Physiol. Lab. d. Univ.) SPIEGEL.

Arthur Lowenstein und J. J. Vollertsen, *Einfluß freier Fettsäuren auf den Entflammungs- und Brennpunkt tierischer Fette und Öle.* Vergleichende Unters. ergaben, daß die neutralen Glyceride einen bedeutend höheren Entflammungs-, resp. Brennpunkt besitzen als die freien Fettsäuren. Dementsprechend werden die ge-nannten Konstanten durch einen höheren Gehalt an freien SS in den animalischen Fetten und Ölen je nach Menge mehr oder minder herabgedrückt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 850. Oktober. [2/7.] Chicago. Chem. Lab. von MORRIS & Co.) GRIMME.

O. Tunmann, *Zur Wertbestimmung der Rhamnusrinden.* (Vgl. S. 674.) Bei der Nachprüfung der verschiedenen Verf. zur Wertbest. der Rhamnusrinden ergaben sich folgende allgemeine Gesichtspunkte. Der Schwerpunkt bei allen Verf. liegt stets in der völligen Erschöpfung der Droge und in der möglichst weitgehen-den Reinigung der alkal. Lsg. Ein für alle Anthraglucosiddrogen vollständig übereinstimmendes Verf. zur Wertbest. ist nicht zu empfehlen. So genügen bei Rhamnus purshianus und Rhamnus catharticus 100 g 3%ige wss. Natronlauge, um durch Schütteln einer Chloroformlsg. von 1,6 g Pulver jener Drogen die An-

thrachinonderivate sofort zu entziehen, bei *Rhamnus frangulus* und *Rhamnus carniolicus* sind aber hierzu 140 g Natronlauge von 3% oder 100 g Natronlauge von 4% erforderlich. Die Rhamnusrinden werden durch Kali- oder Natronlauge besser und schneller erschöpft, als durch H_2SO_4 . Chlf. entzieht der alkal. Lsg. die Anthrachinonderivate leichter und schneller als Ä.

Bei der Ausarbeitung der nachfolgenden Wertbestimmungsmethode wurde ein sehr einfaches und dabei sicheres *Unterscheidungsmerkmal der Frangula- und Sagradarinde* gefunden. Schüttelt man nämlich eine beliebige Menge der gepulverten Rinde mit k. Natronlauge einige Minuten kräftig durch, so ist der längere Zeit beständige Schaum bei der Frangularinde stark rötlich, bei der Sagradarinde nur schwach bräunlichweiß gefärbt.

Wertbest. 1,6 g im Exsiccator getrocknetes feines Pulver erhitzt man mit 100 g Natronlauge (4%ig. bei *Rhamnus frangulus* und *Rhamnus carniolicus*, 3%ig. bei *Rhamnus purshianus* und *Rhamnus catharticus*) bis zum Sieden, schüttelt 10 Minuten, läßt absetzen und filtriert durch ein doppeltes Faltenfilter in einen Scheidetrichter. Den im Kolben befindlichen Rückstand schüttelt man nochmals mit 60 g Natronlauge 10 Minuten kräftig durch, bringt alles aufs Filter und wäscht mit 10 g Natronlauge und etwas W. nach. Die vereinigten Filtrate und Waschwässer werden im Scheidetrichter angesäuert und mit 160 g Chlf. 30 Minuten kräftig durchgeschüttelt. Nach zweistündigem Stehen filtriert man unter wiederholtem Öffnen und Schließen des Hahnes das Chlf. durch ein glattes Filter ab, schüttelt 120 g der Chloroformlsg. = 1,2 g Droge mit 120 g Natronlauge einige Minuten durch, filtriert nach dem Absetzen die rote alkal. Lsg. durch ein doppeltes Faltenfilter, säuert 100 g des Filtrats = 1 g Droge mit verd. HCl an, läßt über Nacht absetzen, filtriert den Nd. auf einem gewogenen Filter ab, wäscht mit 1%ig. HCl aus, trocknet bei 60° und wägt. — Selbsthergestellte Pulver der Rhamnusrinden ergaben folgenden Gehalt an Anthrachinonderivaten: *Rhamnus frangulus*: 3,8%, *Rhamnus carniolicus*: 4,1%, *Rhamnus purshianus*: 1,8%, *Rhamnus catharticus*: 2,0, 2,7, 0,8%. — Bei *Rhamnus catharticus* wechselt der Gehalt an Anthrachinonderivaten offenbar; er scheint mit dem Alter der Rinde, vielleicht nur bis zu einer bestimmten Grenze, zu steigen. Bei der Sagradarinde wird die Wrkg. der Anthrachinonderivate von anderen Pflanzenstoffen (Tannoglucosiden?) in hohem Maße unterstützt. Bei der letzteren Rinde ist daher neben der Best. der Anthrachinonderivate eine solche des Extraktgehaltes nicht zu vernachlässigen. — Die zur Wägung gebrachten Ndd. sind nicht völlig aschefrei. (Apoth.-Ztg. 30. 493—96. 1/9.) DÜSTERBEHN.

Adolf Jolles, *Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Indikans im Harn*. Der Inhalt deckt sich im ersten Teile mit früheren Veröffentlichungen des Vfs. (Biochem. Ztschr. 68. 347; C. 1915. I. 744 u. S. 468). Im zweiten wird über vergleichende Bestst. bei einer Anzahl n. und pathologischer Harnen nach dem neuen Verf. und nach den Methoden von ELLINGER, IMBABUCHI und BOUMA berichtet. In n. Harnen betrug die Differenz gegen ELLINGER etwa 23%, gegen IMBABUCHI etwa 11% durchschnittlich; da ELLINGER die Fehlergrenze mit etwa 15% festgestellt hat, so können die Ergebnisse des neuen Verf. als befriedigend gelten. Bei pathologischen Harnen, besonders von Fiebernden u. Nephritikern, waren aber die Unterschiede viel größer. Die Ergebnisse der BOUMAschen Methode haben nach keiner Richtung befriedigt, und die von AUTHENRIETH und FUNK kann als quantitative nicht bezeichnet werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 94. 79—103. 12/6. [11/4.] Wien. Chem. Lab. v. Dr. M. u. Prof. AD. JOLLES.) SPIEGEL.

Otto Folin und W. Denis, *Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Phenolen und Phenolderivaten im Harn*. Man versetzt 10—20 ccm Harn mit einer

3%ig. Lsg. von Ag-Lactat in 3%ig. Milchsäure, bis kein Nd. mehr entsteht, gibt einige Tropfen einer Lsg. von kolloidem Fe hinzu, schüttelt, füllt auf 50 ccm mit W. auf und filtriert. 25 ccm des Filtrats versetzt man mit NaCl-Lsg., die mit HCl angesäuert ist, füllt auf 50 ccm auf und filtriert wiederum. Zur Best. der freien Phenole versetzt man 20 ccm des Filtrats mit 5 ccm Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäurereagens (Journ. of Biol. Chem. 12. 239; C. 1912. II. 1239) und 15 ccm gesättigter Sodalsg., verd. mit lauwarmem W. auf 50 ccm, läßt 20 Min. stehen und vergleicht die blaue Farbe mit der einer aus Phenol bereiteten Standardlsg. Zur Best. der Gesamtphenole (freie + konjugierte Phenole) versetzt man 20 ccm des Filtrats vom AgCl-Nd. mit 10 Tropfen konz. HCl, erhitzt über freier Flamme zum Sd., läßt noch 10 Min. in sd. Wasser stehen, läßt erkalten, versetzt mit 10 ccm Phosphorwolframsäure-Phosphormolybdänsäurereagens und 25 ccm gesättigter Sodalsg., füllt auf 100 ccm auf, schüttelt und vergleicht die Farbe nach 20 Min. mit der einer aus Phenol bereiteten Standardlsg. (Journ. of Biol. Chem. 22. 305—8. Septbr. Boston, Massachusetts.) HENLE.

Otto Folin, *Eine qualitative Reduktionsprobe auf Zucker in normalem menschlichem Harn.* Man versetzt etwa 10 ccm Harn mit ca. 2 g Pikrinsäure und 2 g Tierkohle, schüttelt 5 Min., filtriert, versetzt 1—2 ccm des Filtrats mit ca. 10 ccm nachstehend beschriebenen Zuckerreagens und kocht 1½ Min. lang, worauf bei Ggw. größerer Zuckermengen Cu₂O ausfällt. Bleibt die Lsg. klar, so bringt man sie noch heiß in eine Zentrifuge und zentrifugiert 1—2 Min. lang; bei Ggw. kleiner Zuckermengen scheidet sich Cu₂O am Boden des Zentrifugieröhrchens ab. — Das Zuckerreagens besteht aus 2 Lsgg. Zur Darst. von Lsg. A löst man 5 g Cu-Vitriol in 100 ccm h. W. und fügt zu der erkalteten Lsg. 60—70 ccm Glycerin; Lsg. B enthält 125 g wasserfreies K₂CO₃ in 400 ccm W. Vor dem Gebrauch mischt man 1 Tl. Lsg. A mit 2 Tln. Lsg. B. — Mittels des Verf. wurde auch im Harn gesunder Personen stets Zucker nachgewiesen. (Journ. of Biol. Chem. 22. 327—29. Septbr. Boston, Massachusetts. HARVARD Medical School.) HENLE.

F. Clausnizer, *Zur Bestimmung des Harnzuckers. (Bestimmung kleiner und kleinster Zuckerwerte mittels Zeitreaktion.)* Bei der WORM-MÜLLERSchen Harnzuckerprobe ist die Geschwindigkeit des Auftretens der Reaktionserscheinung vom stärkeren oder geringeren Zuckergehalt des Harns abhängig. Diese Erscheinung benutzte Vf. zur Ausarbeitung einer Methode der Harnzuckerbest., deren Einzelheiten im Original eingesehen werden müssen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 162. 159—186 und 300. 30/9. Stuttgart.) RONA.

Ernst Schmitz, *Zur chemischen Diagnose der akuten Benzolvergiftung.* Das von JOACHIMOGLU (vgl. S. 492) angegebene Vf. für den Nachweis des Benzols in Organen hat sich bei der Diagnose der Benzolvergiftung an einer Leiche gut bewährt. Die Haltbarkeit des Benzols in Mengen, welche für die Diagnose ausreichen, kann man wesentlich höher als 14 Tage annehmen. Das Benzol ist auch nach der Aufnahme per os binnen wenigen Stdn. im Gehirn nachweisbar. Zur Aufsuchung des Giftes ist das Gehirn nächst dem Darminhalt das geeignetste Material. (Dtsch. med. Wochenschr. 41. 1250—51. 14/7. Frankfurt a. M. Institut. für vegetative Physiologie d. Univ.) BORINSKI.

Technische Chemie.

Hermann W. Mahr und Alvin C. Kraft, *Untersuchungen über die Natur und die Entfernung von Gerüchen und Schwefelstoffen einer Abfallbeseitigungsanlage.* Be-

schreibung praktischer App. für den Großbetrieb und Erklärung ihrer Wirkungsweise. Betreffs Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 7. 778—85. September. [20/5.] City of New York. Zentral-Unters. Lab.)

GRIMME.

Hans Mennicke, *Fortschritte in der Metallurgie des Zinns und Wolframs während der Jahre 1913/14*. Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete des Zinnbergbaues, der Sn-Erzaufbereitung, der Sn-Gewinnung aus Erzen, oxydischen Prodd., Schlacken, Weißblechabfällen usw., sowie der Darst. von *Zinnoxid* und *Sn-Legierungen*. Ferner werden besprochen: die Herst. von *Wolframsäure*, *Wolframsalzen* und *Wolframmetall*, sowie die technischen Verwendungsgebiete des Wolframs (Glühlampenfäden, Drähte, Formstücke, Ferro-wolfram und Wolframstahl). (Elektrochem. Ztschr. 22. 101—6. August-September. 146—50. Oktober.)

BUGGE.

J. Davidsohn, *Die chemisch-analytische Kontrolle im Dienste der Fabrikation von konsistenten Fetten*. Gemeinverständliche Angaben über die Analyse der Rohmaterialien zur Herst. der konsistenten Fette (Fettsäuren, Mineralöle, Kalk, Natron) und über die Unters. der fertigen Fabrikate. (Seifenfabrikant 35. 750—52. 8/9. 774—76. 15/9. 795—97. 22/9. Lab. DAVIDSOHN, WEBER, Berlin-Schöneberg.)

SCHÖNFELD.

Franz Erban, *Die Herstellung von Türkischrotölen aus freier Fettsäure. II*. (Seifenfabrikant 35. 478—79. 2/6. — C. 1915. II. 929.)

SCHÖNFELD.

Franz Erban, *Die Herstellung von Türkischrotölen aus freien Fettsäuren. III*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. untersuchte die chemischen Rkk. und die tinktoriellen Eigenschaften der aus Ricinussäure und aus Ölsäure hergestellten Türkischrotöle. Einzelheiten über das Verhalten dieser Präparate gegen W., gegen Bittersalzlg., gegen Essigsäure und gegen verd. H_2SO_4 , müssen im Original nachgelesen werden. (Seifenfabrikant 35. 519—21. 16/6. Wien.)

SCHÖNFELD.

Franz Erban, *Ersatz von Neutralfetten und Ölen durch freie Fettsäuren in der Textilindustrie*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. erörtert die Möglichkeit der Verwendung von freien Fettsäuren in der Appretur usw. (Seifenfabrikant 35. 557—58. 30/6. Wien.)

SCHÖNFELD.

B. Marchand, *Die Anwendung der künstlichen Riechstoffe in der Seifenindustrie unter Berücksichtigung ihrer chemischen Eigenschaften*. An der Hand von Beispielen bespricht Vf. die Bedeutung der Alkalibeständigkeit der künstlichen Riechstoffe für die Verwendung derselben in der Seifenindustrie. (Deutsche Parfümerie-Zeitung 1. 93—97. 25/6. 137—38. 25/7. 203—4. 10/9.)

SCHÖNFELD.

Clayton Beadle, *Das Härten von Filterpapier mit Salpetersäure*. Der Vf. bespricht das Verf. zum Härten von Filterpapier mit Salpetersäure und erörtert die Prioritätsfrage. (Chem. News 112. 143—44. 17/9.)

JUNG.

Kurt P. Sachs, *Einfluß des Wasserdampfes auf die Ammoniakausbeute bei der pyrogenen Zersetzung fester Brennstoffe*. (Vgl. Diss. Karlsruhe; D. R. P. 274011; C. 1914. I. 2021.) Vf. berichtet außer über Laboratoriumverss. hauptsächlich über Verss. an einem GÜLDNER-Sauggasgenerator und an einer Versuchsanlage der Firma BENZ & Co. in Mannheim (Anthrazitgenerator). Bei Anwendung von wenig Wasserdampf ist 900°, von viel Wasserdampf 800° die beste Zersetzungstemp. Der Wasserdampf übt auf das gebildete NH_3 einen schützenden Einfluß

aus. Mit steigender Wasserdampfmenge steigt die Ausbeute an NH_3 (Maximum 64%). Durch plötzliche Abschreckung der Reaktionsgase mit Hilfe des „heißkalten“ Rohres lassen sich die Ausbeuten noch erheblich (erreicht wurden 89,2%) verbessern, sowie die benötigten Wasserdampfmengen verringern. Vf. schließt daraus, daß der Gesamtstickstoff fester Brennstoffe bei der nassen Vergasung in Form von NH_3 abgespalten werden kann und sieht darin eine Bestätigung der Ansichten von RAU und CHRISTIE (Diss. Aachen 1906), daß der Stickstoff im Koks in Form eines Kohlenstoffnitrids vorhanden ist. (Stahl u. Eisen 35. 801—10. 5/8. Berlin.)

GROSCHUFF.

David Trevor Jones und Richard Vernon Wheeler, *Die Zusammensetzung der Kohle*. Teil III. (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London 105. 2562; C. 1915. I. 69.) Die Humusstoffe der Kohle, nämlich der in Pyridin unl. oder in Pyridin l., aber in Chlf. unl. Teil der Kohle, geben bei der Dest. im Vakuum nur kleine Mengen fl. Prodd., die zum größten Teil aus Phenolen bestehen, die wohl aus den Furangruppen des Holzstoffes hervorgehen. Die aus beiden Anteilen entwickelten Gase haben sehr ähnliche Zus., die Rückstände sind lockere Pulver. Die in Pyridin und Chlf. l. Harzstoffe liefern bei der Dest. unter 400° 40—50% an Paraffinen, Olefinen u. Naphthenen, aber keine Phenole; die gasförmigen Prodd. sind wesentlich anderer Art als bei den beiden anderen Anteilen: so entsteht kein H, aber mehr Paraffine; der Rückstand ist ein hartes Pech, das die Koksbildung verursacht. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1318—24. Sept. [4/8.] Eskmeals, Cumberland.)

FRANZ.

R. Lauffmann, *Die neueren Gerbtheorien*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der seit 1908 aufgestellten Gerbtheorien. Sie haben alle das gemeinsam, daß die zur Gerbung befähigten Stoffe hochmolekular, bezw. kolloid sein oder zur Erlangung der Gerbfähigkeit durch chemische Prozesse (Kondensation) in den hochmolekularen, bezw. kolloiden Zustand übergeführt werden müssen. (Kolloid-Zeitschrift 17. 37—44. Aug. [14/8.] Freiberg i. Sa.)

GROSCHUFF.

Patente.

Kl. 12o. Nr. 288271 vom 11/12. 1913. [23/10. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von ungesättigten Alkoholen*, darin bestehend, daß man 3-Methylbutinol, $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH}) : \text{CH}$, sowie seine Homologen und Analogen mit reduzierenden Agenzien behandelt. Aus 3-Methylbutinol wird durch Einw. von Natrium, von Zinkstaub und Essigsäure, verkupfertem Zinkstaub und W., von Wasserstoff in Ggw. kolloidalem Palladium oder Nickel das 3-Methylbutenol erhalten. 3-Methylbutenol bildet ein farbloses, dünnes, schwach nach Isopren riechendes Öl vom Kp.₇₃₅ 97° ; in etwa 10 Tln. W. l.; reagiert weder mit ammoniakalischer Silber-, noch Kupferoxydullsg. In Berührung mit verd. Mineralsäuren verwandelt es sich in der Kälte langsam, schnell beim Erhitzen in ein in W. unl. Öl von penetrantem, terpenartigem Geruch. — 3-Methylpentenol, $\text{CH}_3 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2 \end{matrix}$, aus 3-Methylpentinol, ist ein farbloses Öl, Kp. $114-116^\circ$; wl. in W. — Cyclohexanoläthylen, $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CH} : \text{CH}_2 \end{matrix}$, aus Cyclohexanolacetylen, ist eine farblose, ölige Fl.; Kp.₉ 59° . Das 3-Methylbutenol, seine Homologen u. Analogen besitzen technisches

Interesse, da aus ihnen durch Wasserabspaltung leicht *Isopren* und seine Homologen und Analogen gewonnen werden können.

Kl. 12o. Nr. 288272 vom 23/1. 1914. [21/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 278122; früheres Zus.-Pat. 284938; C. 1915. II. 293.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen der Naphthalinreihe.* Wenn man bei der Behandlung von 1,8-Aminonaphtholsulfosäuren, die in der Aminogruppe ein oder mehrere Male durch Aminobenzoylreste substituiert sind, mit Phosgen die Aminobenzoylgruppen teilweise oder vollständig durch Reste von Aminoarylfettsäuren und Aminoarylolefin-carbonsäuren, wie Aminophenyllessigsäure oder Aminozimtsäure ersetzt, gelangt man zu Harnstoffen, die ebenso, wie die Prodd. des Hauptpatents, eine kräftig abtötende Wrkg. auf Blutparasiten besitzen. Zur Herst. dieser Harnstoffe verfährt man derart, daß man die zur Darst. der Verbb. des Hauptpatents oder des ersten Zusatzpatents 284938 benutzten Nitroacyldhalogene hier in beliebiger Reihenfolge ganz oder teilweise durch Säurehaloide von Nitroarylfettsäuren oder Substitutionsprodd. ersetzt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von Derivaten der 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfosäure u. der -3,6-disulfosäure.

Kl. 12o. Nr. 288273 vom 21/2. 1914. [21/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 278122; frühere Zus.-Patt. 284938 u. 288272; s. vorsteh. Ref.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Harnstoffen der Naphthalinreihe.* Es wurde gefunden, daß auch die entsprechenden Harnstoffderivate aus α - u. β -Naphthylaminsulfosäuren die wertvolle Eigenschaft besitzen, bei relativer Unschädlichkeit dem Wirt gegenüber, eine kräftig abtötende Wrkg. auf Blutparasiten auszuüben. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung der Aminoacylderivate von 1- u. 2-Naphthylamin-3,6-disulfosäure, 1-Naphthylamin-4,6,8-trisulfosäure u. von 2-Naphthylamin-5,7-disulfosäure.

Kl. 12o. Nr. 288393 vom 30/6. 1914. [25/10. 1915].

R. Willstätter und E. Sonnenfeld, Berlin-Dahlem, *Verfahren zur Darstellung von organischen Phosphorverbindungen.* Ungesättigte Substanzen gehen bei der gleichzeitigen Einw. von Phosphor und Sauerstoff Verbb. mit den Phosphoroxiden ein, indem an die doppelte Bindung bei Anwendung ungenügender Sauerstoffmengen P_2O_3 , bei Anwendung überschüssigen Sauerstoffs P_2O_4 addiert wird. Dabei entstehen phosphorreiche Oxyde, welche den Nitrositen und Nitrosaten analog zusammengesetzt sind, und die daher *Phosphorite* und *Phosphorate* genannt werden. Das Verf. für die Gewinnung dieser Phosphorverbb. besteht in der Behandlung der ungesättigten Stoffe, die zweckmäßig mit Bzl. Cyclohexan, Schwefelkohlenstoff oder anderen Solvenzien verd. werden, bei Ggw. von Phosphor mit Luft oder mit reinem Sauerstoff. Die Phosphorite und Phosphorate entstehen aus Äthylenderivaten der verschiedenen Reihen, nämlich aus Homologen des Äthylens (z. B. *Amylen*), aus ungesättigten aliphatischen Alkoholen und Aldehyden (z. B. *Allylalkohol*, *Geraniol*, *Citral*), ungesättigten SS. und ihren Abkömmlingen (z. B. *Ölsäure*, *Ölsäureester*, *Olivenöl*, *Mohnöl*), aus Vertretern der Arylolefine (z. B. *Zimtsäure*, *Zimtsäureester*), und aus Cycloolefinen (z. B. *Tetrahydrobenzol*, *Pinen*, *Limonen*, *Menthen*). In fast allen Fällen reagiert zufolge der Analyse eine Doppelbindung zunächst mit 2 Atomen Phosphor und 3 Atomen Sauerstoff, dann sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit, und es erfolgt weiterhin die langsame Addition eines vierten Sauerstoffatoms. Ein Prod. aus *Allylalkohol* zeigt abweichende Zus., indem es aus 3 Mol. des Alkohols durch Aufnahme von 4 Atomen Phosphor u. 6 Atomen Sauer-

stoff entstanden ist. Bei mehrfach ungesättigten Glyceriden nimmt jede einzelne Doppelbindung schließlich P_2O_4 auf. Die Phosphorite und Phosphorate sind farblose, feste Körper, manche sind krystallinisch; sie sind unl. in Ä., von W. werden manche langsam, andere in lebhafter Rk. angegriffen. Von Salpetersäure werden sie oxydiert unter Abtrennung von Phosphorsäure und Bildung von organisch substituierten Phosphorsäuren. Durch ihre Spaltungsprodd. und durch ihre eigenen therapeutischen Eigenschaften bieten die Phosphoroxydverbb. technisches Interesse.

Kl. 12o. Nr. 288584 vom 11/9. 1913. [9/11. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 278249; C. 1914. II. 900.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung der Halogenwasserstoffadditionsprodukte des Acetylens* durch Aufeinanderwirken von Acetylen und Halogenwasserstoff in Ggw. von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponenten mit gelösten oder suspendierten Katalysatoren in Berührung bringt mit der Maßgabe, daß bei Verwendung von wss. Katalysatorlsgg. ein größerer Gehalt von Halogenwasserstoff (mindestens 5%) in der Lsg. anwesend sein muß. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Chlorvinyl*.

Kl. 12o. Nr. 288688 vom 21/7. 1914. [8/11. 1915].

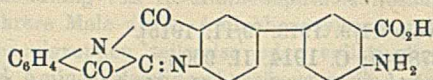
G. Schultz, München, und **Erich Göttelmann**, Mainz, *Verfahren zur Umwandlung von Pseudojonon in Jonon*. Es wurde gefunden, daß die Ausbeute an Jonon gesteigert werden kann, wenn die Umlagerung durch längere Einw. von schwächer wirkenden organischen SS. bei höherer Temp. erfolgt. So läßt sich ψ -Jonon durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäure sehr gut in Jonon umwandeln. Etwas langsamer, aber auch mit guter Ausbeute, bewirken Propionsäure und Buttersäure diese Umlagerung. Auch aromatische SS., z. B. Benzoesäure, lassen sich verwenden. Ebenso können Phenole und Phenolcarbonsäuren benutzt werden. Die Temp. hält man zweckmäßig je nach der Natur der verwendeten SS. zwischen 150 und 180°. Das Prod. besteht hauptsächlich aus α -Jonon.

Kl. 12p. Nr. 288055 vom 12/5. 1914. [18/10. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 287373; C. 1915. II. 933.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Isatinderivaten*, darin bestehend, daß man, statt von Isatin- α -halogeniden und o-Aminokerncarbonsäuren oder den aus diesen erhaltenen Isatin- α -anil-o-carbonsäuren auszugehen, auf andere Weise erzeugte *Isatin- α -anil-o-carbonsäuren* oder deren Homologe oder Derivate einer Kondensation unterwirft, welche gegebenenfalls mit der betreffenden Darst. der Isatin- α -anil-o-carbonsäure vereinigt werden kann. Die Kondensation zum Endprod. erfolgt meist schon beim Erwärmen für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln, gegebenenfalls kann sie durch Kondensationsmittel, z. B. durch Schwefelsäure oder Phosphoroxychlorid, bewirkt werden. — Die durch Belichten von *4-Chlor-2-nitrobenzaldehyd* dargestellte *4-Chlor-2-nitrosobenzol-1-carbonsäure* krystallisiert aus der grün gefärbten Eg.- oder A.-Lsg. in farblosen, kleinen Prismen, die, rasch erhitzt, unter vorheriger Bräunung sich bei 218—220° zers.; bei langsamem Erhitzen werden sie bei etwa 190° braun und zeigen infolge fortschreitender Zers. einen undeutlichen F. Die Lsg. der S. färbt sich nach Vereinigung mit einer Lsg. von indoxylcarbonsaurem Natrium und Natriumacetat nach Zusatz von Natriumbicarbonat bordeauxrot und scheidet das violette Natriumsalz der *Isatin 4'-chlor-2-anil-1-carbonsäure* aus. — Die Lsg. von *Indoxylsäure* in Eg. gibt mit der Lsg. von *o-Nitrosobenzoessäure* und Natriumacetat in Eg. neben wenig *Indigo* ein grünlichgelbes Kondensationsprod., F. 258—260°. —

Beim Kochen von *Isatin- α -anil* und *5-Brom-2-aminobenzol-1-carbonsäure* mit *Xylol* geht die als Zwischenprod. auftretende *Isatin-5'-brom-2-anil-1'-carbonsäure* in das innere gelbe Kondensationsprod. über, das mit Hydrosulfitlg. eine braune Küpe liefert, aus der Wolle und Baumwolle gelb gefärbt werden. — Das aus *Isatin- α -anil*, anthranilsaurem Natrium und *Anthranilsäure* durch Kochen mit A. dargestellte Isatinderivat krystallisiert in gelben Nadeln, F. 258—260°. — Die Lsg. von *p,p'-Diamino-m,m'-diphensäure* und Natriumacetat in A. gibt beim Kochen mit *Isatin- α -anil* das Natriumsalz des Isatin-



kondensationsprod. (siehe nebenstehende Formel); das Salz ist zwl. in h. W. mit brauner Farbe, ll. in

konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe, gibt mit alkal. Hydrosulfit eine hellgelbe Küpe, aus der die Faser rotbraun gefärbt wird; durch Salzsäure schlägt die Nuance nach Gelb um. Wird die Baumwollfärbung auf der Faser diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt, so entsteht ein blautichiges Rot.

Kl. 12p. Nr. 288243 vom 25/11. 1914. [21/10. 1915].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen bei Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von in 2-Stellung arylierten 4-Cyanchinolinen*. Es wurde gefunden, daß die Amide von in 2-Stellung arylierten *Chinolin-4-carbonsäuren* durch Erhitzen über ihren F. unter Abspaltung von W. die entsprechenden Nitrile bilden. — *2-Phenylchinolin-4-carbonsäureamid* gibt beim Erhitzen auf 365° das *2-Phenyl-4-cyanchinolin*, weiße Nadeln, F. 140°; ll. in organ. Lösungsmitteln u. in verd. SS.; beim Erwärmen mit 60%ig. Schwefelsäure entsteht *2-Phenylchinolin-4-carbonsäureamid*. — *2,3-Diphenyl-4-cyanchinolin*, erhalten durch Erhitzen von *2,3-Diphenylchinolin-4-carbonsäureamid*, bildet, aus A. umgelöst, gelbliche, lange, stark lichtbrechende Nadeln vom F. 155°.

Kl. 57b. Nr. 288329 vom 22/2. 1914. [2/11. 1915].

Emil Wachs, Charlottenburg, *Mischung zur Herstellung von Einstaubbildern aus arabischem Gummi, Honig, Chromatsalz*, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Quittenschleim.

Kl. 79c. Nr. 288582 vom 15/3. 1914. [3/11. 1915].

Willy Ebert, Charlottenburg, *Verfahren zur Nicotinverminderung gebrauchsfertiger Tabakfabrikate*. Diese werden zunächst längere Zeit hindurch einer feuchten Atmosphäre ausgesetzt und dann unter Entfernung der sich entwickelnden Dämpfe durch eine Saugvorrichtung rasch auf eine ungefähr 150° betragende Temp. erhitzt.

Kl. 85a. Nr. 288488 vom 8/2. 1914. [1/11. 1915].

Permutit-Aktiengesellschaft, Berlin, *Verfahren zur raschen Entfernung des im Wasser gelösten Sauerstoffs*, gekennzeichnet durch Filtration des mit Natriumsulfit versetzten W. über geeignete poröse, mit katalytisch wirkenden Oxyden, besonders Kobaltoxyd, beladene oder durchsetzte Stoffe organischer oder anorganischer Art.

Kl. 85c. Nr. 288294 vom 20/5. 1914. [23/10. 1915].

Johannes v. Kruszewski, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Abwässerreinigungsmittels*, dadurch gekennzeichnet, daß man den verkokten, feinpulverigen Fäkalschlamm gleichmäßig mit sehr geringen Mengen von l. oder swl. Kupferverbb. vermischt.