

Vollständiges Repertorium für alle Zweige der reinen und angewandten Chemie,  
herausgegeben

von der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Redaktion: Prof. Dr. A. Hesse.

Stellvertr. Redakteur: Dr. E. Förster.

Berlin W. 10, Sigismundstrasse 4.



*Ständige Mitarbeiter:* Dr. E. ALEFELD in Leipzig. — Dr. P. ALEXANDER in Charlottenburg. — Dr. I. BLOCH in Tirschenreuth i. Bayern. — Dr. P. BORINSKI in Berlin. — Dr. G. BUGGE in Leipzig. — Dr. H. BUSCH in Frankfurt a. M. — Prof. Dr. A. BYK in Charlottenburg. — Dr. F. DÜSTERBEHN in Heidelberg. — Prof. Dr. F. ETZOLD in Leipzig. — Dr. W. M. FISCHER in Riga. — Dr. A. FRANZ in Berlin. — Dr. E. FRÖHLICH in Riga. — Dr. C. GRIMME in Hamburg. — Dr. E. GROSCHUFF in Berlin. — Dr. M. GUGGENHEIM in Grenzach (i. Baden). — Dr. J. HELLE in New York. — Dr. K. HENLE in Rudolstadt. — Dr. F. HÖHN in Berlin. — Dr. F. HÖNIGSBERGER in Berlin. — Dr. H. JOST in Berlin. — Dr. ELISE JUNG in Adlershof b. Berlin. — Dr. M. KEMPE in Berlin-Wilmersdorf. — Reg.-Rat Dr. MAI in Berlin. — Prof. Dr. J. MEYER in Breslau. — Dr. M. PFLÜCKE in Nowawes bei Potsdam. — Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald. — Dr. B. PRAGER in Berlin. — Dr. O. RIESSER in Frankfurt a. M. — Dr. P. RONA in Berlin. — Dr. ROTH in Coethen. — Dr. J. RÜHLE in Bentheim (Hannover). — Dr. P. SCHMIDT in Charlottenburg. — Dr. H. SCHÖNFELD in Berlin-Wilmersdorf. — Prof. Dr. L. SPIEGEL in Charlottenburg. — Dr. H. STEINHORST in Aussig. — Dr. R. STELZNER in Berlin. — Dr. H. VOLLAND in Schierstein a. Rh. — Prof. Dr. J. VON ZAWIDZKI in Dublany.

Kommissionsverlag von R. FRIEDLÄNDER & SOHN in Berlin.

**88. Jahrgang (5. Folge. 21. Jahrgang) 1917. I.**

Wöchentlich eine Nummer. Jährlich 2 Bände. Abonnementspreis pro Band 40 Mark.  
Jedem Band wird Sach- und Namenregister beigegeben.

## Inhalt.

### Apparate.

Malvezin (P.), Ebuliometer zur Best. des Alkohols in Wein 1043.  
Chenard (E.), Destillationskolben 1043.  
Beckett (E. G.), Laboratoriumsgasmesser 1043.  
Paul (T.), Thermostaten zur Polarisation, insbesondere während der Zuckerinversion bei höheren Temp. 1043.  
Sieverts (A.) u. Brandt (R.), App. zur Best. der Edelgase (Argon) 1044.  
Smits (A.), App. zur Best. der Siedepunkterhöhung 1045.  
Besson (A. A.), Wasserbest. durch Destillation 1045.  
Korten (E.), Verbesserung beim Gebrauch des Goochtiiegels 1046.  
Neumann (M.), Temperaturmeßgeräte ohne Platin für hohe Temp. 1046.

Herwig (W.), Ersatz des Platintiegels durch Eisentiegel zur Unters. des Ferrosiliciums 1046.  
Koenigsberger (J.), Vierkeilcolorimeter 1046.  
Rupp (E.), Trichterbalken aus Porzellan 1047.

### Allgemeine und physikalische Chemie.

Thomson (J. J.), Neuere Entdeckungen in der Physik 1047.  
Schreinemakers (F. A. H.), In-, Mono- und Di-variante Gleichgewichte 1047.  
March (A.), Kinetische Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit 1047.  
Kremann (R.), Chemische Geschwindigkeitslehre 1047.  
Atterberg (A.), Konsistenzlehre 1047.



Vegard (L.) und Schjelderup (H.), Konstitution der Mischkrystalle 1049.  
Ostwald (W.), Atomgewichte für 1917 1049.  
Tammann (G.), Lösungswärme 1049.  
Reychler (A.), Über Absorptions- und Dissoziationsgleichgewichte 1049.  
Svedberg (The), Chem. Rkk. in anisotropen Flüss. 1050.  
Zsigmondy (R.), Keimethode zur Herst. kolloider Metallösungen bestimmter Eigenschaften 1050.  
Fischer (Martin H.) und Hooker (M. O.), Nachahmung einiger anatomischer Strukturen 1050.  
Gutbier (A.) und Weise (G. L.), Über Schutzkolloide. Radix Althaeae als Schutzkolloid. Über kolloides Gold 1051.  
Gutbier (A.) und Wagner (A.), Über Schutzkolloide. Samen Cydoniae als Schutzkolloid. Über den Quittenschleim 1051. — Samen Cydoniae als Schutzkolloid. Über kolloides Silber 1052. — Samen Cydoniae als Schutzkolloid. Über kolloides Gold 1052. — Samen Cydoniae als Schutzkolloid. Über kolloides Quecksilber 1053. — Samen Cydoniae als Schutzkolloid. Über kolloides Platin 1053.  
Gutbier (A.) und Kräutle (N.), Studien über Schutzkolloide. Tubera Salep als Schutzkolloid. Allgemeine kolloidchem. Unterss. über den Salepschleim 1054. — Tubera Salep als Schutzkolloid. Über kolloides Silber 1055.  
Wiegner (G.), Brechungsvermögen und die spez. Refraktion von Dispersoiden 1056.  
Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. Zur Beschleunigung der Bromsilberreduktion durch Farbstoffe 1056.  
Tammann (G.), Resistenzgrenzen von Mischkrystallen und die Molekularverteilung in Raumgittern 1056.  
Thomlinson (J. C.), Gesetz der Krystallisation gemischter Salze 1059.  
Debye (P.), Konzentrationsselement u. Brownsche Bewegung 1059. — Feinstruktur waserstoffähnlicher Spektren 1061.  
Northrup (E. F.) und Sherwood (R. G.), Messung des spezifischen Widerstandes geschmolzener Materialien 1059.  
Blomberg (C.), Theorie der Ionisation in positiven und negativen komplexen Ionen 1060.  
Hauer (F. v.), Zur Theorie der freien Elektronen in Metallen 1060.  
Hess (V. F.), Fortschritte auf dem Gebiete der atmosphärischen Elektrizität und der Radioaktivität der Erde u. Atmosphäre 1060.  
Silberstein (L.), Molekulares Refraktionsvermögen und interatomare Beeinflussung 1060.  
Kindscher (E.), Atomgewichtsforschung 1061.  
Thornton (W. M.), Grenzen der Entflammbarkeit von gasförmigen Gemischen 1061. — Beziehung des Sauerstoffs zu der Verbrennungswärme organ. Verbb. 1062.

## Anorganische Chemie.

Démichel (A.), Tafel der Dichten des W. von 4—30° 1062.  
Schreinemakers (F. A. H.) u. de Baat (W. C.), Verbb. des Arsensäureanhydrids mit Salzen 1062.  
Sborgi (U.) u. Mecacci (F.), Über Borate 1062.  
Silberstein (L.), Dispersion und Molekulargröße von H, O u. N 1062.  
Kalb (G.), Gesetzmäßige Krystallisation des Natriumchlorids auf Glimmer 1063.  
Campbell (E. D.), Besitzen äquivalente Lsgg. in Eisen gleiche elektrische Widerstandskraft? 1063.  
Vogel (R.), Über Cer-Eisenlegierungen 1063.  
Cain (J. K.), Schramm (E.) und Cleaves (H. E.), Reines Eisen und Eisen-Kohlelegierungen 1064.  
Foster (W.), Einw. von  $KMnO_4$  auf die Metalle 1064.  
Sem (M.), Konstitution der Manganverbb. 1064.  
Bosscha (J.), Ausdehnung des Quecksilbers 1065.  
Tammann (G.), Farblose Form des Quecksilberjodids 1065.  
Ruer (R.) u. Goerens (F.), System Eisen-Kupfer 1065.  
Tschugajew (L. A.) und Kiltinowitsch (S. S.) Ammoniakderivate des Platinonitrits 1065.  
Ruff (O.) und Rathsburg (H.), Über das Opiumdioxid 1066.  
Irmann (R.), Schwefelsäurebeständige Legierungen durch Verbesserung der Säurebeständigkeit des Nickels 1069.

## Organische Chemie.

Mohr (E.), Organ. Chemie 1070.  
Benary (E.), Organ. Chemie 1070.  
Tammann (G.), Schmelzpunkte der Glieder homologer Reihen 1070.  
Pagliani (S.), Zwischen einigen thermischen Eigenschaften bestehende Beziehungen. Molekulkoeffizient und die Konstitution der organ. Verbb. 1070.  
Brown (B. M.) u. Acree (S. F.), Rkk. von Ionen und Molekülen von  $SS_2$ , Basen und Salzen; Rk. von Methyljodid mit Natrium-, Kalium- u. Lithiumäthylat bei 0° 1071.  
Datta (R. L.) u. Chatterjee (N. R.), Bromierung von KW-stoffen mittels Br und  $HNO_3$  1071.  
Barbet (E.), Physikal. Konstanten alkoh. Flüss. 1072.  
Zwicker (J. J. L.), Abscheidung der Sterine aus Fetten 1072.  
Kremann (R.), Weinschwefelsaures Weinöl 1072.  
Grüttner (G.) und Krause (E.), Bleitetraalkyle mit sekundären Alkoholradikalen u. ihr Verh. gegen Halogen 1073.  
Skrabal (A.), Kinetik der Verseifung des Oxalsäuremethylesters 1074. — Schmelz-



- diagramm des Systems Dimethyloxalat-W. 1074. — Verb. des Oxalsäureäthylesters mit Trijodkalium 1075.
- Pellet (H.), Glutaminsäure und Betain aus Melassezuckerungsabfällen 1075.
- Irvine (J. C.) und Robertson (G.), Nachw. der Existenz einer neuen Form der Fructose 1075.
- Haworth (W. N.) u. Law (J.), Konstitution der Disaccharide. Struktur des Rohrzuckers 1076.
- La Forge (F. B.), D-Mannoketoheptose, ein neuer Zucker aus der Avocado 1077.
- Wright (F. E.), Kristallograph. und opt. Eigenschaften der Mannoketoheptose u. der Osazone von Mannoketoheptose und Mannaldoheptose 1078.
- Stock (A.) und Stoltzénberg (H.), Kohlen-suboxyd aus Malonsäure und  $P_2O_5$  1078.
- Holmberg (B.), Einw. von Kaliumxanthogenat auf Salze der Halogenbernsteinsäuren 1079.
- Haller (R.), Kolloide Ferriferrieyanide 1082.
- Billmann (E.) und Bjerrum (J.), Cyansäuregruppe 1083.
- Sharpe (J. S.), Präparative Darst. von Guadinin 1084.
- Hoffman (E. J.), Nitrierung von Toluol 1084.
- Wibaut (J. P.), Bldg. von Anilin aus  $NH_3$  und Bzl. bei hohen Temp. und bei Anwesenheit von Kontaktsubstanzen 1085.
- Kauffmann (H.), Sättigungszustand von Chromophoren 1085.
- Aminow (G.), Kristallograph. und opt. Beobachtungen an einigen organ. Verb. 1087.
- Knust (A.) und Mumm (O.), Intramolekulare Umlagerungen und Ringschlüsse bei Abkömmlingen des Benzoylessigsäureamids 1087.
- Salkowski (E.), Lactyl-p-aminobenzoensäure 1089.
- Kauffmann (H.), Chromophore mit auxochromähnlicher Funktion 1090.
- Fachini (S.), Äth. Öle u. Riechstoffe 1093.
- Borsche (W.) u. Scholten (B. G. B.), Über einige Diphenylabkömmlinge 1093.
- Hoesch (K.), Neue Synthese aromatischer Ketone. Künstliche Darst. des Maclurins und ihm verwandter Ketone 1096.
- Sandqvist (H.), Anisotropie, Viscosität und Leitvermögen von 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure 1096. — Elektrolytkolloid-kristallin. Fl. 1098.
- Fischer (Emil) und Nouri (O.), Synthese des Phloretins und Darst. der Nitrile von Phenolcarbonsäuren 1099.
- Bau (A.), Verhalten des Amygdalins gegen Gärungsenzyme 1101.
- Haiduschka (A.) und Panzer (A.), Zur Kenntnis des Bixins 1102.
- Kremann (R.) u. Klein (H.), Zur Kinetik der Furfuralbildung aus Pentosen (Arabinose) 1102.
- Claasz (M.), Über die Konstitution der blauen Isatinsalze 1102.
- Simonis (H.) u. Herovici (L.), Bromsubstitutionsprodd. von Chromonen 1103.
- Karrer (P.), Über die Brechwurzelalkaloide 1104.
- Kehrmann (F.) und Speitel (R.), Azinfarbstoffe. Kenntnis des Phenylaposafranins 1105.
- Kehrmann (F.) und Weilenmann (M.), Konstitution des Anilinderiv. aus 2-Amino-flavindulin 1105.
- Kehrmann (F.) u. Poplawski (W.), Beobachtungen über Indamine 1106.

### Physiologische Chemie.

- Weber (F.), Messung der Plasmaviscosität lebender Pflanzenzellen 1107.
- Skraup (S.), Über Vitalfärbung mit einfachsten Farbstoffen 1107.
- Fosse (R.), Ursprung und Verteilung des Harnstoffs in der Natur 1107.
- Neger (F. W.), Blutungsst. der Bäume und seine Ausnutzung als Zuckerquelle 1107.
- Bolton (E. R.) und Hewer (D. G.), Brasilianische Ölsaaten 1107.
- Urban (J.), Alkalien in den Rübenpflanzen 1109.
- Challinor (R. W.) und Penfold (A. E.), Chem. Prüfung des Öles des australischen Dugong 1109.
- Chernóff (L. H.), Viehoyer (A.) und Johns (C. O.), Ein Saponin aus Yucca filamentosa 1110.
- Coombs (F. A.), Alcock (F.) u. Stelling (A.), Vergleichende Prüfungen mit Mangrove und der Rinde australischer Akazie 1110.
- Dinter (K.), Deutschsüdwestafrikanische Duftstoffpflanzen 1110.
- Stehlik (W.), Wrkg. von Röntgenstrahlen auf die Keimung des Rübensamens und das Wachstum der Zucker- u. Futterrübe 1111.
- Berkowski (W.), Wirkt eine Erhöhung des Kohlensäuregehaltes der Luft günstig auf das Wachstum der Pflanzen? 1111.
- Pellet (H.), Einfluß des Abblattens auf die Entw. der Rübe 1111. — Verteilung des reduzierenden Zuckers in der Rübe 1111. — Eeständiges Vork. reduzierenden Zuckers in frischen Zuckerrüben 1112. — Bldg. der Saccharose in der Rübe 1113. — Wie ist zu erklären, daß Rüben, die sozusagen keine Blätter mehr haben, reich an Zucker sind? 1114. — Einfluß des Abblattens der Zuckerrüben auf das Gewicht und die Güte der Wurzeln 1114. — Beziehung zwischen dem Gewichte einer Zuckerrübe und ihrem Gehalte an Zucker 1115.
- Baudisch (O.), Nitrat- u. Nitritassimilation 1111.
- Colin (H.), Bldg. reduzierenden Zuckers in der Zuckerrübe 1113.
- Malpeaux (L.), Blattentw. der Rüben und ihr Reichtum an Zucker 1115.
- Hunter (A.), Purinstoffwechsel. Vork. von Allantoin im Säugetierblut 1115.
- Feigl (J.), Restreduktion des Blutes in Beziehung zu den reduzierenden Komponenten des Reststickstoffs 1115.



Lewis (S. J.), Ultraviolette Absorptionsspektren von Seren 1116.  
 Friedemann (U.), Heterophile Normalamboceptoren. Lehre von der Entstehung der normalen Antikörper 1117.  
 Salkowski (E.), Zur Kenntnis der menschlichen Gallensteine 1118.  
 Wiemeyer (H. C.), Reversible und irreversible Aufhebung der Erregbarkeit des Froschmuskels durch Wasserentziehung 1118.  
 Mc Gregor (H. H.), Eiweißkörper des Zentralnervensystems 1118.  
 Unger (R.), Physikal.-chem. Eigenschaften des isolierten Froschrückenmarks und seiner Gefäßhaut 1119.  
 Falk (K. G.), Wirkungsweise der Urease und von Fermenten im allgemeinen 1120.  
 van Slyke (D. D.) und Cullen (G. E.), Wirkungsweise der Urease und der Fermente im allgemeinen 1120.  
 Moore (A. R.), Mechanismus der Cytolyse bei Seegeleiern 1120.  
 Bosworth (A. W.) und Bowditch (H. I.), Säuglingsernährung. Chem. Änderungen, welche die Milch durch Kalkwasserzusatz erleidet 1121.  
 Mc Collum (E. V.), Simmonds (N.) und Pitz (W.), Lysin die wertbestimmende Aminosäure in den Proteinen von Wein, Mais oder Hafer 1121.  
 Leary (J. T.) und Sheib (S. H.), Einfluß der Labgerinnung auf die peptische Verdauung der Milch 1122.  
 Jacoby (M.), Fermentbildung 1122.  
 Kohn-Abrest (E.), Toxikolog. Angaben über die Gase 1122.  
 Dubin (H.), Einfluß von Inosit auf die Phenolausscheidung beim Hunde 1122.

#### Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Escherich (K.), Blausäure im Dienste der Schädlingsbekämpfung 1122.  
 Bilancioni (G.), Anatom. Veränderungen der Luft- und der ersten Verdauungswege durch „erstickende Gase“ 1123.  
 Utz, Über Lab 1123.  
 Browning (K. C.) u. Parthasarathy (M.), Über Ghee 1123.  
 Weigmann, Bakteriolog. Forschung auf dem Gebiet der Butterbereitung 1123.  
 Paul (T.), Physikal. Chemie der Lebensmittel. Chem. Gleichgewicht zwischen Weinsäure u. Dikaliumtartrat als Grundlage der Entsäuerung des Weines mit diesem Salz 1123.  
 — Physikal. Chemie der Lebensmittel. Wissenschaftl. Weinprobe zur Feststellung der Beziehungen zwischen der Stärke des sauren Geschmacks und der Wasserstoffionenkonzentration 1125.  
 Baumann (C.) und Großfeld (J.), Organ. Nichtfett u. Stickstoffsubstanz der Fleischwaren 1125.  
 Kossowicz (A.) u. Nassau, Sterilisation der Fleischkonserven u. die Betriebskontrolle in Fleischkonservenfabriken 1125.

Fornet (A.), Theorie der Brotbereitung 1126.  
 Verda (A.) u. Fraschina (V.), Chem. Zus. von Maisgrießen und der Ausbeute an solchen Erzeugnissen 1126.  
 Haas (J.), Rolle des Calciumcarbonats im Backpulver 1126.  
 Quirin (M. G.) u. Leroy (A.), Birmabohnen 1126.  
 Klostermann (M.) u. Scholta (K.), Bleihaltiges Pflaumenmus 1126.  
 Tóth (J.) u. Dangelmajer (K.), Entnicotinisierung des Tabakrauches 1126.  
 Kissling (R.), Entnicotinisierung des Tabakrauches 1127.  
 Dangelmajer (K.), Entnicotinisierung des Tabakrauches 1127.  
 Grobert (J. de), Kriegsnahrungsmittel: Bierhefe und isländisches Moos 1127.  
 Barrier (G.), Kontrolle der Herst. und Verkaufsbedingungen für Fleischkonserven 1127.  
 Carles (P.), Bedeutet der Zusatz von Sehnen und Haut zu Fleischkonserven eine Fälschung? 1128.

#### Medizinische Chemie.

Keitler (H.) u. Wolfgruber (R.), Beeinflussung der Phagozytose bei Pferdeleukozyten durch menschliches Serum 1128.  
 Weil (E.) u. Felix (A.), Wesen der Fleckfieber-Agglutination 1128.  
 Epstein (E.) u. Morawetz (G.), Serodiagnostik des Fleckfiebers 1129.  
 Weltmann (O.), Serologische Fleckfieberdiagnose 1129.  
 Arnstein (A.), Bewertung der Weil-Felixschen Fleckfieberreaktion 1129.  
 Minarik (K.) u. Schopper (K. J.), Therapie der tropischen Malaria 1130.  
 Schimert (G.), Eigenserum bei Malaria tropica 1130.  
 Stein (B.), Malariaparasiten u. Neosalvarsan 1130.  
 Haidenhain (M.), Neuere Sublimatgemische 1131.  
 Galewski, Cignolin, ein synthetisches deutsches Chrysarobin, und Laneps, eine neue Salbengrundlage 1131.  
 Deslesquelle (E.), Behandlung des für die Chirurgie bestimmten Catguts vor seiner Sterilisierung 1131.  
 Hoppe-Seyler (G.), Indigobildende Substanzen im Urin (Harnindican), ihre bakterielle Zers. und Indigurie 1131.

#### Pharmazeutische Chemie.

Herzog (J.), Vorschläge u. Wünsche für die neue Ausgabe des Deutschen Arzneibuchs 1131.  
 Chevallier (J.), Ernte u. Anbau von Medizinalpflanzen 1132.  
 Senft (E.), Kultur der Drogenpflanzen 1132.  
 Delaunay (R.), Herst. von Gazekompressen, welche auf bloßgelegter Oberfläche nicht ankleben 1132.  
 Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten 1132.



Rabow (S.), Therapeutische Neuheiten einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel 1132.

Goris (A.), Herst. der Catgutsaite 1133.

Lloyd (J. U.), Mastix u. seine Verwendung im Orient 1133.

### Agrikulturchemie.

Blanck (F.), Agrikulturchemie 1133.

Pollack (V.), Bodenbeweglichkeit u. Druckhaftigkeit der „Tongesteine“ u. verwandter Materialien 1133.

Pellet (H.), Sogenannte katalytische Stoffe, die bis jetzt bei der Zucht der Zuckerrübe wenig verwendet worden sind 1134.

Schribaux (E.), Industrielle Gewinnung der Rübensamen durch die französische Landwirtschaft 1134.

Bohn (R. M.), Jodgehalt von Futterstoffen 1134.

Carr (R. H.), Spitzer (G.), Caldwell (R. E.) und Anderson (O. H.), Nutzen gewisser Milchersatzmittel bei der Kälberaufzucht 1134.

### Mineralogische und geologische Chemie.

Voigt (W.), Pyro- und Piezoelektrizität der Krystalle. Best. der permanenten zentrisch-symmetrischen Momente 1134.

Johnsen (A.), Anordnung der Atome in Krystallen 1135.

Bruhns (W.) u. Mecklenburg (W.), Sogenannte Krystallisationskraft 1135.

Dobrowolski (A. B.), Eiskrystalle 1135.

Stiny (J.), Basaltglas vom Steinberge bei Feldbach 1135.

Cox (G. H.), Dean (R. S.) u. Gottschalk (V. H.), Ursprung der Missouri Quarze und Zinkerze 1135.

Winkler (L. W.), Bromgehalt der deutschen Kaliumsalze, Urлаugen u. Endлаugen 1136.

Mügge (O.), Weiterwachsen von Orthoklas im Ackerboden 1136.

Richardson (C.), Wesen und Ursprung von Petroleum und Asphalt 1136.

### Analytische Chemie.

Mariller (C.), Fraktionierte Dest. u. a. 1136.

Meuskens (C.), Trocknung der Stein- und Kaliumsalze mit besonderer Berücksichtigung der neueren Apparatur 1136.

Tillmans (J.) u. Heublein (O.), Best. der Kohlensäure im Trinkwasser 1137.

Minder (L.), Nachw. von Bact. coli im W. 1137.

Thöni (J.), Nachw. von Bact. coli im W. 1137.

Kolthoff (I. M.), Nachw. kleiner Mengen Schwermetalle im Trinkwasser 1138.

Gewecke (J.), Elektroanalysen mit Benutzung versilberter Glasschalen an Stelle der Platin-kathoden 1139.

Sacher (J. F.), Kolloidchem. Erscheinung als Maßanalyt. Indicator. Maßanalyt. Best. des Bleies 1139.

Thomlinson (J. C.), Verwendung von Uran in der Analyse 1139.

Mayer (P.), Allerlei Mikrotechnisches. Knochen-, Knorpel- und Sponginfärbung 1139.  
Wolff (H.), Sauerstoffbest. L. W. Winkler 1140.

Eaton (B. J.) und Day (F. W. F.), Best. von freiem und gebundenem Schwefel in vulkanisiertem Kautschuk 1140.

Levi (L. E.) u. Orthmann (A. C.), Gesamtschwefelsäure in Leder 1140.

Bury (A.), Volumetr. Titration der zur Sterilisierung des Wassers im Felde dienenden Javelleextrakte. Titration eines Wasserstoffperoxyds 1140.

Schouten (W. S. J.) u. Tuinzing (R. W.), Best. des Ammoniakstickstoffs in Düngern auf jodometrischem Wege 1141.

Vuaflart (L.), Nachw. von Arsen mit Sublimatpapier 1141.

John (B. H. S.), Best. von Borsäure durch Titration in Ggw. von Glycerin 1141.

Campagno (I.), Elektrolyt. Analyse stark bleihaltiger Legierungen (Weißmetalle) 1141.

Deußen, Best. kleiner Eisen- und Tonerdemengen 1142.

Berg (R.), Best. geringer Eisen- und Tonerdemengen 1142.

Cashmore (J. A.), Best. von Mangan in Stahl 1142.

Nesbitt (C. T.) Best. von Mangan 1142. — Best. von Mangan in Stahl 1142.

Müller (Max), Einfluß nicht völlig indifferenten und verunreinigten Zinkoxyds auf die Manganbest. 1143.

Sacher (J. F.), Trennung von Blei u. Eisen 1143.

Dyer (D. C.), Dampfdestillation zur Best. der flüchtigen Fettsäuren, einschließlich einer Reihe von colorimetr., qualitativen Rkk. für ihre Identifizierung 1143.

Anderson (G. W.), Nachw. von Blausäure 1144.

Richardson (F. W.) Best. freier Schwefelsäure, Salpetersäure und Pikrinsäure nebeneinander 1144.

Pellet (H.), Zur Inversion nach Clerget: Eine Fehlerquelle 1144. — Fehler, dem man bei der Best. des Zuckers nach Clerget im allgemeinen nicht Rechnung trägt 1144.

— Anwendung der Hefe zur Inversion der Saccharose und deren Best. durch opt. und chem. Saccharimetrie 1145. — Verschiedene Anwendungsarten der Hefe oder der Zubereitung von Hefeextrakten zur Inversion kristallisierten Zuckers 1145.

— Verwendung verschiedener Stoffe bei der Zubereitung der Invertasolung 1146. — Verwendung neutralen Bleiacetats zum Klären von mit Invertase invertierten Flüssigkeiten 1146. — Grad der Genauigkeit, mit dem man die Konstanten der mittels Invertase oder HCl bewirkten Inversion bestimmen kann 1146.

— Bldg. rechts- und linksdrehender Erzeugnisse bei der Aufbewahrung der Hefe mit Natriumsalicylat 1146. — Best. der Raffinose mit verschiedenen Hefen 1146.



— Verwendung der Invertase zur Inversion der Saccharose mittels salicylierter Hefe 1147. — Abänderung der Best. der Polarisation durch Inversion nach Clerget in der Analyse der Melassen und von Zuckerfabrikserzeugnissen im allgemeinen 1148. — Einkauf von Melassen und den Gehalt an reduzierendem Zucker, den sie haben können 1148. — Nachw. von Rübenroh-zucker im Gemische mit Erzeugnissen des Zuckerrohres 1148. — Einfaches Verf. der Berechnung der in den Zuckerfabriken erzeugten Melassen 1149. — Verf. von Staněk zur Best. der Saccharose durch Inversion. Verwendung von Br zum Entfärben und des Kaliumcitrats 1149. — Doppelte saure und neutrale Polarisation zur Best. der Saccharose durch Inversion 1150. — Ursache der Fehlerquelle bei der Best. reduzierenden Zuckers mittels Kupferoxyduls, das auf Asbest gesammelt und darauf in Kupfer übergeführt wird 1151. — Vorbe-reitung der Invertzuckerlösung zur Best. der reduzierenden Stoffe mit alkal. Kupfer-lösung 1151. — Best. des Volumens der Vinasse aus dem Volumen des destillierten Mostes 1154.

Gillet, Bldg. von Alkohol bei dem unmittelbaren Zusatzes von Hefe zu Zuckelösungen in der Kälte mit nachfolgendem Erwärmen auf 55° zwecks Inversion 1145. — Anwendung des Verf. nach Ogilvie 1145. — Verwendung von Hefe bei der Inversion nach Ogilvie 1147. — Zubereitung der neutralen Melasselösung für die Inversion mit Invertase 1147.

Davis (W. A.), Darst. der Invertase zur Best. der Saccharose 1147.

Hudson (C. S.), Inversion der Saccharose durch Invertase u. a. 1149.

Colin (H.), Best. der Saccharose in der Rübe 1151.

Fellenberg (T. von), Stärkebest. in Kleie 1151. — Verschiedene Bindungsarten des Methylalkohols im Pflanzenreich. Best. des Pektin- und Ligninmethylalkohols in Gewürzen 1154.

Schoorl (N.) und Regenbogen (A.), Maß-analyt. Zuckerbest. 1152.

Balavoine (P.), Künstliche Färbung der Teigwaren 1152.

Klostermann (W.) und Scholta (K.), Best. des Kartoffelgehalts im Brote 1152.

Sirot (M.) und Joret (G.), Vereinfachte Molekularkonstante 1152.

Porcher (C.), Unters. von Trockenmilch. Best. von Wasser und Fett 1152.

Böck (J. C.), Best. des Aminosäurestickstoffs im Blute 1153.

Weston (P. G.), Colorimetr. Methoden zur Best. des Cholesterins im Serum 1153.

Beckel (A.), Best. des Wasserzusatzes zu Wurstwaren 1153.

Fritzsche (P.), Fettbest. in Fleischwaren 1153.

Sidersky (D.), Menge des bei der Dest.

eines vergorenen Mostes verbleibenden Rückstandes 1153.

Folin (O.) u. Doisy (E. A.), Unreine Pikrinsäure als eine Fehlerquelle bei den Bestst. des Kreatins und Kreatinins 1155.

Itallie (van L.), Zande (J. van der) und Steenhauer (A. J.), Alkaloidbest. in den Grundstoffen und in den daraus bereiteten Extrakten 1155.

Lauffmann (R.), Nachw. u. Unterscheidung der pflanzlichen Gerbstoffe u. der Kunstgerbstoffe 1156.

François (M.), Verf. zur Best. des Anti-pyrins 1156.

John (B. H. S.), Farbkk. mit dem Extrakt von Acer spicatum 1156.

Orient (J.), Bedeutung der Nitratrek. für die Extrakte 1157.

### Technische Chemie.

Alexander (J.), Wichtigkeit der Unreinigkeiten 1157.

Olufsen, Chem. Industrie Schwedens 1157.

Manganhaltiges Leitungswasser 1157.

Wendel (O.), Unters. des Elbwassers bei Magdeburg und Hamburg 1158.

Pusch (A.), Wasserunters. in Güsten, Ilberstedt, Rathmannsdorf u. Neundorf 1159.

Ardern (E.), Reinigung von Sielwasser mit aktiviertem Schlamm 1159.

Durieux, Herst. von Laboratoriumsfiltern in Frankreich 1159.

Helbig (A. B.), Umsetzung der Sulfate im Drehofen 1160.

Jong (M. de), Jod aus Harn 1160.

Hobsbaum (I. B.) u. Grigioni (J. L.), Erzeugung von Natronsalpeter in Chile 1160.

Podszus (E.), Schmelzen von Zirkondioxyd u. die Herst. von Geräten daraus 1160. — Zur Frage der Plastizität 1161.

Giorgis (G.) u. Cenni (G.), Zus. der Porzellanerde bei Einw. von Seewasser 1162.

Harnickell (W.) und Durrer (R.), Zur Kenntnis der Hochofenschlacken 1162.

Richardson (E. A.) u. Richardson (L. T.), Über die Korrosion von Eisenblech des Handels durch atmosphärische Einflüsse 1162.

Pellet (H.), Einfluß des bas. und neutralen Bleiacetats, angewendet vor oder nach der wss. warmen Digestion nach Pellet 1163.

Linden (T. van der), Bldg. von Sulfitabscheidungen und die Mittel zur Einschränkung 1163.

Cuřin (J.), Über die M. Cuřinsche Verdünnungsmethode 1163.

Cheuard (E.), Thermodynamik und fraktionierte Dest. 1164.

Schjernerling (H.), Eiweißsubstanzen in der Gerste, u. zwar im Korn selber u. während der Brauprozesse 1164.

Filaudeau (G.), Kleines Bier 1164.

Windisch (W.), Prakt. Erfahrungen und wissenschaftliche Erkenntnisse auf dem Gebiete der Malz- u. Bierbereitung während des Krieges 1164.

Fairley (T.) u. Burrell (B. A.), Über ein



- in einer Wollmühle verwendetes gefährliches Öl 1164.
- Knorr (F. F.), Zur Kenntnis einiger Fette und Öle 1164.
- Langmuir (A. C.), Twitchellsches Verf. und der Handel mit Glycerin 1165.
- Ittner (M. H.), Twitchellsches Verf. in der Seifen- u. Kerzenindustrie 1165.
- Grün (A.) u. Ulbrich (W.), Zur Kenntnis des Montanwachses 1165.
- Haller (R.), Micellartheorie Nägelis als Arbeitshypothese bei der Erforschung chem. u. physikal. Veränderungen der Baumwollfaser, insbesondere der Färbvorgänge 1165.
- Sommerhoff (E. O.), Theorie der Beizenfärberei und Gerberei 1167.
- Gärth (J.), Türkischrotöl in den Kriegsjahren 1914—1916 1168.
- Bock (L.), Zinkchromate u. deren Bedeutung für die Farbentechnik 1168.
- Perrot (E.), Gummilack (Stück-Lack) und seine technische Verarbeitung 1168.
- Paul (L.), Bldg. u. Verwendung der Harzseifen 1168.
- Hillen (G. H.), Über Kautschuk u. Gutta-percha 1168.
- Stevens (H. P.), Vulkanisationsverss. 1168. — Vulkanisation des Kautschuks durch andere Mittel als Schwefel 1169.
- Spence (D.), Organ. Katalysatoren der Vulkanisierung 1169.
- Reclaire, Industrie der äther. Öle in den Vereinigten Staaten 1169.
- Halse (O. M.) u. Dedichen (H.), Über das beim Sulfatcelluloseprozeß gewonnene Terpentinol 1169.
- Collins (S. H.), Eine tragbare Anlage zur Dest. von Holz 1170.
- Héliard (A.), Bagasse als Brennstoff 1170.
- Armstrong (H. E.), Unser Bedarf nach einer öffentlichen Aufsicht über die Brennstoffe und die Krafterzeugung 1170.
- Peile (H.), Nutzbarmachung der Koksofenhitze 1170.
- Lessing (R.), Verf., gasige Bestandteile aus Kohlegas auszuziehen 1170.
- Steuart (D. R.), Braunkohlenindustrie Deutschlands 1171.
- Prager (O.), Raffinierung und Bleichung des Schuppenparaffins 1171.
- Moore (H.), Temp. freiwilliger Entzündung flüssiger Brennstoffe für Verbrennungsmaschinen 1171.
- Jones (D. T.), Zers. bei niedriger Temp. gebildeten Kohlenters durch höhere Temp. 1171.
- Besemfelder (Ed. R.), Heizungsproblem nach dem Kriege 1172.
- Schäfer (F.), Heizungsproblem nach dem Kriege 1172.
- Gwosdz, Heizungsproblem nach dem Kriege 1172.
- Strache (H.), Heizungsproblem nach dem Kriege 1172.
- Meneghini (D.), Ersatzstoffe für Benzin bei Schnellmotoren mit Innenverbrennung 1172. — Ersatzstoffe für Benzin in Explosionsmotoren 1172.
- Strohmayr (O.), Explosion im Hochofenbetrieb 1173.
- Zillgen (M.), Explosionen im Hochofenbetrieb 1173.
- Marck (J. L. B. van der), Herst. von Kollodiumwolle 1173.
- Moeller (W.), Ultramikrosk. Unterss. über Gerbvorgänge in Gallerten 1173.
- Falciola (P.), Gerbvermögen des Triacetins 1174.
- Pooth (P.), Gerbstoffersatzmittel und künstliche Gerbstoffe 1174.
- Procter (H. R.) und Wilson (J. A.), Theorie der pflanzlichen Gerbung 1174.
- Sacher (J. E.), Bleichen von Korken 1174.

## Namenregister.

- |                        |                          |                         |                       |
|------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|
| Acree, S. F. 1071.     | Benary, E. 1070.         | Brandt, R. 1044.        | Claasz, M. 1102.      |
| Alcock, F. 1110.       | Berg, R. 1142.           | Brown, B. M. 1071.      | Cleaves, H. F. 1064.  |
| Alexander, J. 1157.    | Berkowski, W. 1111.      | Browning, K. C. 1123.   | Colin, H. 1113. 1151. |
| Aminow, G. 1087.       | Besemfelder, E. R. 1172. | Bruhns, W. 1135.        | Collins, S. H. 1170.  |
| Anderson, G. W. 1144.  | Besson, A. A. 1045.      | Burrell, B. A. 1164.    | Compagno, J. 1141.    |
| Anderson, O. H. 1134.  | Bilancioni, G. 1123.     | Bury, A. 1140.          | Coombs, F. A. 1110.   |
| Ardern, E. 1159.       | Biilmann, E. 1083.       | Cain, J. R. 1064.       | Cox, G. H. 1135.      |
| Armstrong, H. E. 1170. | Bjerrum, J. 1083.        | Caldwell, R. E. 1134.   | Cullen, G. E. 1120.   |
| Arnstein, A. 1129.     | Blanck, E. 1133.         | Campbell, E. D. 1063.   | Cuñin, J. 1163.       |
| Atterberg, A. 1047.    | Blomberg, C. 1060.       | Carles, P. 1128.        | Dangelmajer, K. 1126. |
| Baat, W. C. de 1062.   | Bock, L. 1168.           | Carr, R. H. 1184.       | 1127.                 |
| Balavoine, P. 1152.    | Bock, J. C. 1153.        | Cashmore, J. A. 1142.   | Datta, R. L. 1071.    |
| Barbet, E. 1072.       | Bohn, R. M. 1134.        | Cenni, G. 1162.         | Davis, W.-A. 1147.    |
| Barrier, G. 1127.      | Bolton, E. R. 1107.      | Challinor, R. W. 1109.  | Day, F. W. F. 1140.   |
| Bau A. 1101.           | Borsche, W. 1093.        | Chatterjee, N. R. 1071. | Dean, R. S. 1135.     |
| Baudisch, O. 1111.     | Boscha, J. 1065.         | Chenard, E. 1043.       | Debye, P. 1059. 1061. |
| Baumann, C. 1125.      | Bosworth, A. W. 1121.    | 1164.                   | Dedichen, H. 1169.    |
| Beckel, A. 1153.       | Bowditch, H. E. 1121.    | Chernoff, L. H. 1110.   | Delannay, R. 1132.    |
| Beckelt, E. G. 1043.   |                          | Chevallier, J. 1132.    | Démichel, A. 1062.    |



Deslesquelle, E. 1131. Hobsbaum, I. B. 1160. Mayer, Paul 1139. Ruff, O. 1066.  
 Deußen 1142. Hoesch, K. 1096. Mecacci, F. 1062. Rupp, E. 1037.  
 Dinter, K. 1110. Hoffman, E. J. 1084. Mecklenburg, W. 1135. Sacher, J. F. 1139.  
 Dobrowski, A. B. 1135. Holmberg, B. 1079. Meneghini, D. 1172. 1143. 1174.  
 Doisy, E. A. 1155. Hooker, M. O. 1050. Menskens, C. 1136. Salkowski, E. 1089.  
 Dubin, H. 1122. Hoppe-Seyler, G. 1131. Meyer, Emil 1092. 1118.  
 Durrer, R. 1162. Hudson, C.-S. 1149. Minarik, K. 1130. Sandqvist, H. 1096.  
 Durieux 1189. Hunter, A. 1115. Minder, L. 1137. 1098.  
 Dyer, D. C. 1143. Irmant, R. 1069. Mohr, E. 1070. Sborgi, U. 1062.  
 Eaton, B. J. 1140. Irvine, J. C. 1075. Moeller, W. 1173. Schäfer, F. 1172.  
 Epstein, E. 1129. Itallie, L. van 1156. Morawetz, G. 1129. Schimert, G. 1130.  
 Escherich, K. 1122. Ittner, M. H. 1165. Moore, A. R. 1120. Schjelderup, H. 1049.  
 Fachini, S. 1093. Jacoby, M. 1122. Moore, H. 1171. 1056. 1065. 1070.  
 Fairley, T. 1164. Jeutter, A. 1092. Mütge, O. 1136. Schjerning, H. 1164.  
 Falciola, P. 1174. Jong, M. de 1160. Müller, Max 1143. Scholta, K. 1128. 1152.  
 Falk, K. G. 1120. John, B. H. S. 1141. Mumm, O. 1087. Scholten, B. G. B. 1093.  
 Felix, A. 1128. 1156. Nassau 1125. Schopper, K. J. 1130.  
 Fellenberg, T. v. 1151. Jones, D. T. 1171. Neger, F. W. 1107. Schoorl, N. 1152.  
 1154. Johns, C. O. 1110. Nesbitt, C. T. 1142. Schouten, W. S. J.  
 Feigl, J. 1115. Johnsen, A. 1135. Neumann, M. 1046. 1141.  
 Filaudeau, G. 1164. Joret, G. 1152. Northrup, E. F. 1059. Schramm, E. 1064.  
 Fischer, Emil 1099. Kalb, G. 1063. Nouri, O. 1099. Schreinemakers, F. A.  
 Fischer, Martin H. 1050. Karrer, P. 1104. Olufsen 1157. H. 1047. 1062.  
 François, M. 1156. Kauffmann, H. 1085. Orient, J. 1157. Schribaux, E. 1134.  
 Fraschina, V. 1126. Kehrman, F. 1105. Orthmann, A. C. 1140. Sem, M. 1064.  
 Friedemann, U. 1117. Keitler, H. 1128. Ostwald, W. 1049. Senft, E. 1132.  
 Fritzsche, P. 1153. Kiltinowitsch, S. S. 1062. Pagliani, S. 1070. Sharpe, J. S. 1084.  
 Folin, O. 1155. Kindscher, E. 1061. Panzer, A. 1102. Sheib, S. H. 1122.  
 Fornet, A. 1126. Kissling, R. 1127. Parthasarathy, M. 1123. Sherwood, R. G. 1059.  
 Fosse, R. 1107. Klein, H. 1102. Paul, L. 1168. Sidersky, D. 1153.  
 Foster, W. 1064. Klostermann, M. 1126. Paul, T. 1043. 1123. Sieverts, A. 1044.  
 Galewsky 1131. 1152. Peile, H. 1170. Silberstein, L. 1060.  
 Gärth, J. 1168. Knorr, F. F. 1164. Pellet, H. 1075. 1111. 1112. 1113. 1114. 1115. 1134. 1144. 1145. 1146. 1147. 1148. 1149. 1150. 1151. 1154. 1163. Simmonds, N. 1121.  
 Gewecke, J. 1139. Koenigsberger, J. 1046. 1115. 1103.  
 Gillet 1145. 1147. Kohn-Abrest, E. 1122. 1145. 1146. 1147. 1148. 1149. 1150. 1151. 1154. 1163. Sirot, M. 1152.  
 Giorgis, G. 1162. Kolthoff, I. M. 1138. 1145. 1146. 1147. 1148. 1149. 1150. 1151. 1154. 1163. Skrabal, A. 1074.  
 Goerens, F. 1065. Korten, E. 1046. Penfold, A. R. 1109. 1145. 1146. 1147. 1148. 1149. 1150. 1151. 1154. 1163. 1075.  
 Goris, A. 1133. Kosowicz, A. 1125. Perrot, E. 1168. 1145. 1146. 1147. 1148. 1149. 1150. 1151. 1154. 1163. Skraup, S. 1107.  
 Gottschalk, V. H. 1135. Krause, E. 1073. Pitz, W. 1121. 1145. 1146. 1147. 1148. 1149. 1150. 1151. 1154. 1163. Slyke, D. D. van 1120.  
 Grigioni, J. L. 1160. Kräntle, N. 1054. 1055. Penfold, A. R. 1109. 1145. 1146. 1147. 1148. 1149. 1150. 1151. 1154. 1163. Smits, A. 1045.  
 Grobert, J. de 1127. Kremann, R. 1047. Perrot, E. 1168. 1145. 1146. 1147. 1148. 1149. 1150. 1151. 1154. 1163. Sommerhoff, E. O.  
 Großfeld, J. 1125. La Forge, F. B. 1077. Pith, W. 1121. 1145. 1146. 1147. 1148. 1149. 1150. 1151. 1154. 1163. 1167.  
 Grün, A. 1165. Langmuir, A. C. 1165. Podszus, E. 1160. 1161. Speitel, R. 1105.  
 Grüttner, G. 1073. Laufmann, R. 1156. Pollack, V. 1133. Spence, D. 1169.  
 Gurbier, A. 1051. 1052. Law, J. 1076. Procher, O. 1171. Spitzer, G. 1134.  
 1053. 1054. 1055. Leary, J. T. 1122. Pooth, P. 1174. Stehlik, W. 1111.  
 Gwosdz 1172. Le Roy, A. 1126. Prager, O. 1171. Stein, B. 1130.  
 Haas, J. 1126. Lessing, R. 1170. Procter, H. R. 1174. Stelling, A. 1110.  
 Haidenham, M. 1131. Levi, L. E. 1140. Pusch, A. 1159. Steuart, D. R. 1171.  
 Haller, R. 1082. 1165. Lewis, S. J. 1116. Quirin, M. G. 1126. Stevens, P. H. 1168.  
 Halse, O. M. 1169. Linden, T. van der 1163. Rabow, S. 1132. 1169.  
 Harnickell, W. 1162. Lloyd, J. U. 1133. Reclaire 1169. Stiny, J. 1135.  
 Hauer, F. v. 1060. Lloyds, J. U. 1133. Reclaire 1169. Stock, A. 1077.  
 Haworth, W. N. 1076. Lüppe-Cramer 1056. Regenbogen, A. 1152. Stoltzenberg, H. 1077.  
 Helbig, A. B. 1160. Me Collum, E. V. 1121. Reychler, A. 1049. Strache, H. 1172.  
 Heiduschka, A. 1102. McGregor, H. H. 1118. Richardson, C. 1136. Strohmayer, O. 1173.  
 Héliard, A. 1170. Malpeaux, L. 1115. Richardson, E. A. 1162. Svedberg, T. 1050.  
 Herwig, W. 1046. Malvezin, P. 1043. 1162. Tammann, G. 1049.  
 Herovici, L. 1103. March, A. 1047. Richardson, F. W. 1144. 1056. 1065. 1070.  
 Herzog, J. 1131. Marck, J. L. B. van der 1144. Thöni, J. 1137.  
 Hess, V. F. 1060. 1173. Robertson, G. 1075. Thomlinson, J. C. 1059.  
 Heublein, O. 1137. Mariller, C. 1136. Ruer, R. 1065. 1140.  
 Hewan, D. G. 1107. 1173. Thomson, J. J. 1047.  
 Hillen, G. H. 1168. 1173. Thornton, W. M. 1061.  
 1062.



## Apparate.

Ph. Malvezin, *Über ein neues Ebulliometer zur Bestimmung des Alkohols in Wein*. Es werden zunächst die Fehler und Mängel der bisherigen auf gleicher Grundlage beruhenden App. erörtert; an Hand zweier Abbildungen wird dann ein App. nach Einrichtung und Handhabung besprochen, den Vf. *Önoskop* nennt, und der fast keinen der Mängel der bisherigen App. aufweist. Er besteht im wesentlichen aus einem Wasserbade, das sich mittels eines Thermoregulators selbsttätig auf gleichbleibender Wasserhöhe hält und das zur Aufnahme des Weins bestimmte Gefäß umschließt; erwärmt wird somit nur das Wasserbad unmittelbar; die Thermometer, die in das W. und den Wein eintauchen, sind nebeneinander angeordnet, so daß sie bequem zu gleicher Zeit beobachtet werden können. (Vgl. Vf. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 774; C. 1914. II. 269). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 104—8. Juli-Aug. [9/7.] 1914). RÜHLE.

E. Chenard, *Destillationskolben*. Vf. erörtert kritisch verschiedene Verf. der Alkoholbest., insbesondere das ebullimetrische Verf., und beschreibt an Hand einer Abbildung nach Einrichtung und Handhabung einen App., der leicht gestattet, aus 600 cem Wein, indem man  $\frac{1}{3}$  abdestilliert, den A. in 1 bis  $1\frac{1}{4}$  Stde. zu gewinnen. Der App. besteht aus einer kreiselförmig gestalteten Destillierblase, die unten einen Auslaßhahn besitzt und im ganzen mit einem Mantel versehen ist, der die Füße des Apparates trägt, und dessen innere Wand die Hitze gleichsam als Reflektor gegen den Kochkessel sendet. Auf diese Weise wird eine bedeutende Ausnutzung der Wärme erreicht, die noch durch die Wrkg. des sich anschließenden Kondensators verstärkt wird, der infolge seiner eigenartigen Konstruktion eine weitgehende Trennung der Wasserdämpfe, die zurückfließen, von den Alkoholdämpfen erreicht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 174 bis 179. Jan.-Febr.-März 1916.) RÜHLE.

E. G. Beckett, *Ein Laboratoriumsgasmesser*. Er besteht aus einem gläsernen U-Rohre, dessen beide Schenkel durch ein als Siphon gebogenes dünnes Glasrohr verbunden sind; beide Schenkel werden so weit mit W. oder einer anderen Absperrfl. gefüllt, daß der Siphonverschluß in Wirksamkeit tritt. Beim Eintritt von Gas in den einen Schenkel wird der Flüssigkeitsspiegel gesenkt bis unter die Ansatzstelle des Siphons, der nun für den Durchgang des Gases geöffnet ist, bis die Fl. wieder gestiegen ist, und von neuem Absperrung erfolgt. (Journ. of the Soc. of Chem. Industr. 36. 52. 31/1. 1917. [28/11.\* 1916].) RÜHLE.

Theodor Paul, *Vorführung eines Thermostaten zur Polarisaton, insbesondere während der Zuckerinversion bei höheren Temperaturen*. (Vgl. S. 153.) Die Inversionstemp. läßt sich mit Hilfe einer elektrischen Heizvorrichtung beliebig wechseln und dabei auf einige Hundertstelgrad konstant halten. Die Beobachtungsröhre mit



der Inversionsflüssigkeit wird im Thermostaten selbst untergebracht, und dieser ist mit dem Polarisationsapp. so verbunden, daß es möglich ist, den Inversionsgang fortlaufend zu messen. (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 86—87. 1/3. München.) BYK.

Ad. Sieverts und Rich. Brandt, *Einfacher Apparat zur Bestimmung der Edelgase (Argon)*. (Vgl. R. BRANDT, Ztschr. f. angew. Ch. 27. 424; C. 1914. II. 521.) Der nachstehend beschriebene App. eignet sich besonders für die technische Analyse der zur Füllung von Metallfadenslampen gebrauchten N-Argon-Gemische. Der App. (Fig. 12) besteht aus dem zur Hälfte mit Hg gefüllten Manometer *M* und dem Absorptionsrohr *A* aus schwer schmelzbarem Glase von etwa 50 ccm Inhalt. *A* wird mit Siegellack in die Glaskappe *K* dicht eingesetzt und ist leicht auswechselbar. Die Kappe mit dem Absorptionsrohr ist in dem Glasschliff *S* leicht drehbar, so daß das Rohr *A* sowohl in wagerechter, als auch in senkrechter Lage benutzt werden kann. Die Manometerrohre sind im Lichten etwa 2,5 mm weit, 85 cm lang und einige cm von der Mitte entfernt mit je einer 5 ccm fassenden, nach oben und unten konisch auslaufenden Erweiterung versehen. Jeder der beiden Manometerschenkel ist oben mit einem Zweivegehahn,  $H_1$  und  $H_2$ , verschmolzen. Bei geeigneter Stellung der Hähne steht der linke Schenkel durch den trichterförmigen Aufsatz *c* mit der Atmosphäre in Verb.; durch die Capillare *b* wird das zu untersuchende Gas in den rechten Schenkel und das Absorptionsrohr eingeführt. Die beiden Hähne gemeinsame Zuleitung *a* ermöglicht es, beide Seiten des Manometers gleichzeitig oder einzeln mit einer Wasserstrahlpumpe zu verbinden. Zwischen Pumpe und App. ist ein Chlorcalciumrohr einzuschalten.

In das bei *S* offene Manometer wird bei *c* so viel reines, trockenes Hg (etwa 150 g) eingefüllt, daß es in beiden Schenkeln annähernd in der Mitte der hinter dem Manometer befindlichen (in der Fig. nicht gezeichneten) Skala steht. Ein etwa 5 g schweres, blank gefeiltes Stück von metallischem, ev. umgeschmolzenem Ca bringt man in das Absorptionsrohr, in dem es in senkrechter Lage durch einen hakenförmig gebogenen Eisendraht festgehalten wird. Nachdem das Rohr luftdicht in die Glaskappe eingesetzt ist, fügt man das Schliffstück *S* zusammen und sichert es mit zwei Gummibändern oder Drahtfedern.

Man befestigt das Rohr *A* in wagerechter Lage, schiebt eine Wärmeschutzvorrichtung darüber (vgl. Original), evakuiert das Rohr *A* und den rechten Schenkel des Manometers und erhitzt das Ca mit dem Bunsen- oder Teclubrenner auf dunkle Rotglut (450—550°). Beim Erwärmen entw. sich aus dem Ca noch Gase, die zum Teil noch mit der Pumpe entfernt werden. Nach einiger Zeit wird  $H_2$  ganz geschlossen und das Vakuum durch das erhitzte Ca vollständig hergestellt. Man läßt abkühlen, entfernt die Wärmeschutzvorrichtung, dreht *A* in die senkrechte Lage und bringt es in den mit *W.* von Zimmertemp. gefüllten Zylinder. Ist das Vakuum vollständig, so zeigt der Höhenunterschied der Hg-Säulen in dem bei  $H_1$  zur Atmosphäre offenen Manometer den herrschenden Luftdruck an. Sobald angenommen werden kann, daß das Rohr *A* die Temp. des Wasserbades erreicht, wird das zu analysierende Gas durch *b* in den luftleeren App. eingelassen, bis etwa Atmosphärendruck erreicht ist. Nach dem Einfüllen wird  $H_2$  sofort geschlossen und der Druck am Manometer sogleich abgelesen. Außerdem notiert man die Temp. des Wasserbades. Sodann wird letzteres entfernt, das Rohr *A* in die wagerechte Lage gebracht und wie vorher erhitzt. Die Absorption vollzieht sich in 30—60 Minuten. Sobald sich der Druck in *A* nicht mehr ändert, läßt man abkühlen, dreht *A* in die senkrechte Lage, bringt es in das Wasserbad von derselben Temp. und liest nach passender Zeit den Enddruck ab. War der Anfangsdruck *P*, der Enddruck *p*, so enthält das Gas  $p/P$  100 Volumprozent Edelgase. — Wegen weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. — Hergestellt wird der zum Patent angemel-



dete App. von der Firma OTTO PRESSLER in Leipzig. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 402—4. 14/11. [5/10.] 1916. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

A. Smits, *Laboratoriumsmittelung*. Der Dampfentwickler des vom Vf. konstruierten Apparates zur Best. der Siedepunktserhöhung erwies sich als leicht zerbrechlich (Chemisch Weekblad 1. 469; C. 1904. II. 1357). Dem kann abgeholfen werden, wenn das Kondensationsrohr *a* (s. Fig. 13) U-förmig gebogen und durch ein Verbindungsstück mit dem Dampfentwickler *A* verbunden wird. Der App. wird von G. B. SALM, Amsterdam, geliefert. (Chemisch Weekblad 13. 1296. 2/12. 1916.)

SCHÖNFELD.

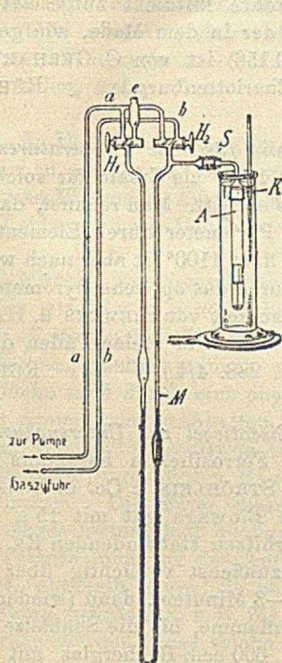


Fig. 12.

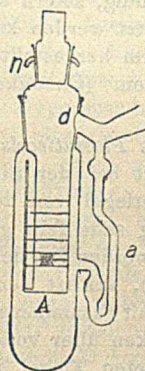


Fig. 13.

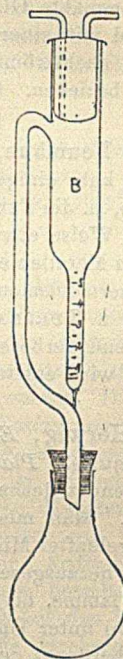


Fig. 14.

A. A. Besson, *Zur Wasserbestimmung durch Destillation*. Als Destillationsmittel wird Petroleum, welches durch fraktionierte Dest. von den über  $170^{\circ}$  sd. Anteilen befreit worden ist, benutzt. Die bei der Berechnung zu berücksichtigende Korrektur beträgt 0,05 ccm. Die zu jeder Dest. notwendige Menge an Destillationsmittel beträgt 200 ccm, die Menge an Substanz (Seife) je nach ihrem Wassergehalt 5–15 g. Die in feine Scheiben geschnittene (besser geriebene) Seife wird in ein Mullsäckchen eingebunden und Seife und Petroleum in einem kurzhalssigen Kiedahlkolben von 300 ccm gebracht. Schmierseife wird direkt in den Kolben gegeben. Der Boden des Kolbens ist mit Glaskugeln zu bedecken. Der Kolben wird bis zum Hals in ein Sandbad gesteckt und dieses erhitzt. Die enge Röhre des die Skala tragenden, soxhletartigen Aufsatzes *B* (Fig. 14) ist mit einem schlechten Wärmeleiter zu umgeben. Als Kühler dient ein solcher nach STORCH: an demselben haftende Wassertropfen werden nach beendigter Dest. mit Hilfe des Destillationsmittels abgespritzt. Im allgemeinen wird ein App. genügen, bei welchem



die Skala 5 ccm umfaßt; es lassen sich noch  $\frac{1}{100}$  ccm ablesen. In besonderen Fällen sind Skalen von 2, bezw. 10 ccm zu verwenden. An Stelle des gereinigten Petroleums kann in den meisten Fällen auch Xylol verwendet werden. Eine vorherige Sättigung des Destillationsmittels mit W., wie BOSSHARD & COMTE vorschlagen, hält Vf. für überflüssig, weil für jede Apparatur eine durch einen blinden Vers. zu ermittelnde Korrektur notwendig ist. — Der App. wird von Dr. GÖCKEL, Berlin NW., geliefert. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 55. 69—71. 8/2. Basel. Chem.-Ztg. 41. 346—47. 25/4.) DÜSTERBEHN.

**Ernst Korten**, *Über eine Verbesserung beim Gebrauch des Goochtiegels*. Um ein selbsttätiges langsames Auswaschen zu ermöglichen, wird auf den Tiegel eine genau abgepaßte Glashaube mit eingesetztem Glasrohre luftdicht aufgesetzt; das Rohr wird mit einer Spritzflasche verbunden, aus der in dem Maße, wie gesaugt wird, W. nachströmt. Die Haube (DRGM. Nr. 651156) ist von C. GERHARDT in Bonn zu beziehen. (Chemiker-Ztg. 41. 267. 28/3. Charlottenburg.) RÜHLE.

**Max Neumann**, *Temperaturmeßgeräte ohne Platin für hohe Temperaturen*. Vf. bespricht kurz einige solche Geräte, die sich bis zu  $1100^{\circ}$  als Ersatz für solche aus Pt eignen, u. die Fabrikationszweige, bei denen dies eintritt. Man rechnet, daß sich auf diese Weise etwa 80% der thermoelektrischen Pyrometer durch Elemente aus nichtedlen Metallen ersetzen lassen. Für Messungen über  $1100^{\circ}$  ist aber nach wie vor das Pt-Thermoelement notwendig, sofern es nicht durch das optische Pyrometer von HOLBORN u. KURLBAUM ersetzt werden kann, das zurzeit von SIEMENS u. HALSKE in bedeutend verbesserter Form hergestellt wird und noch in vielen Fällen die Pt-Elemente wird ersetzen können. (Chemiker-Ztg. 41. 288. 4/4.) RÜHLE.

**W. Herwig**, *Ersatz des Platintiegels durch Eisentiegel zur Untersuchung des Ferrosiliciums*. Platin leidet bei der Si-Best. in Ferrosilicium besonders stark. Vf. verwendet deshalb Eisentiegel (von der Firma STRÖHLEIN & Co. in Düsseldorf geliefert). Man mischt 0,5 g sehr fein gepulverte Einwage gut mit 15 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (bei mangelhafter Mischung werden bei der beim Erhitzen stattfindenden Rk. leicht Teilchen herausgeschleudert), erhitzt den Tiegel zunächst vorsichtig über einer kleinen Flamme, bis der Inhalt zusammensintert (2—3 Minuten), dann (wieder 2 bis 3 Minuten) unter Umschwenken über voller Bunsenflamme, bis die Schmelze ruhig fließt, überdeckt den erkalteten Tiegel in einem 600 ccm-Becherglas mit angewärmtem W., spült den Tiegel mit w. HCl (1 Teil HCl von der D. 1,124 und 1 Teil W.) und w. W. ab, löst alles Lösliche durch Zusatz von HCl (1,19) auf und verarbeitet die Lsg. wie bei dem Aufschluß mit kohlen-sauren Alkalien. (Stahl und Eisen 37. 338—39. 5/4.) GROSCHUFF.

**Joh. Koenigsberger**, *Vierkeilcolorimeter*. Das Colorimeter, das für viele praktische Zwecke hinreichend genau ist, stellt eine bestimmte Körperfarbe auf dieselbe Art dar, wie die Farbe in Tageslicht entsteht. Man kann jede Farbe, die ein gefärbter Körper durch einen oder mehrere Farbstoffe erhält, übereinstimmend wiedergeben. 3 Keile dienen zur Herst. des Farbtones, der vierte zur Abgleichung der Helligkeit. Die Farbkeile sind so hergestellt, daß die Absorptionskurve des ersten im Gelb anfängt und nach Grün rasch ansteigt; Rot wird durchgelassen. Der zweite Keil läßt Blauviolett durch und absorbiert alle Wellenlängen von Rot bis Blaugrün. Der dritte Keil läßt Rot und Violett durch und absorbiert von Gelb bis Blau. Der App. wird von F. HELLIGE in Freiburg i. B. hergestellt. (Chem.-Ztg. 41. 329. 18/4.) SCHÖNFELD.



E. Rupp, *Trichterbalcken aus Porzellan*. Vom Vf. eingeführte Trichterhalter aus Porzellan (s. Abb. im Original) haben sich gut bewährt. (Chem.-Ztg. 41. 329. 18/4. Königsberg.) SCHÖNFELD.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

J. J. Thomson, *Die neueren Entdeckungen in der Physik*. Zusammenfassender Bericht. (Moniteur scient. 4. [5] II. 405—8. Juli. 561—66. Okt. 609—14. Dez. 1914.) SCHÖNFELD.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, Mono- und Di-variante Gleichgewichte*. X. (Vgl. S. 154.) Das Auftreten von zwei indifferenten Phasen wird erörtert. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 25. 535—47. 8/11. [30/9.] 1916. Leiden, Anorg. Lab.) BYK.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, Mono- und Di-variante Gleichgewichte*. XI. Besprochen werden die binären Systeme mit zwei indifferenten Phasen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 25. 627—41. 19/12. [28/10.] 1916. Leiden. Anorg. Lab.) BYK.

A. March, *Kinetische Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit*. Der Zustand eines Moleküls wird durch generalisierte Koordinaten bestimmt, die einen Zustandsraum bilden. Tritt ein Molekül aus einem Teile dieses Raumes in den anderen durch die Trennungsfläche hindurch, so ist es damit dissoziiert. Die Natur dieser Trennungsfläche muß durch eine physikalische Hypothese bestimmt werden. Die Kräfte, die die Atome zusammenhalten, sollen bei einer bestimmten Entfernung plötzlich auf Null sinken. Dissoziation tritt dann ein, wenn gewisse charakteristische Koordinaten, die sogenannten Bindungskordinaten, bestimmte kritische Werte überschreiten. Die unter diesen Voraussetzungen berechneten Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit genügen der Gleichung der Reaktionsisochore. Die skizzierte Theorie führt zu der Auffassung, daß für jede Verb. eine kritische Temp. existiert, oberhalb derer sie bei keinem, noch so hohem Druck bestehen kann. Diese Temp. würde sich z. B. für KJ zu  $80000^{\circ}$  berechnen. Auch auf den heißesten He-Sternen werden indes solche Temp. noch nicht erreicht. Die durchschnittliche Energieänderung, die in die berechneten Konstanten eingeht, wird bei photochemischen Prozz. durch Resonanz des geladenen Moleküls gegenüber der auffallenden Strahlung vergrößert, woraus photochemische Reaktionsbeschleunigungen folgen. (Physikal. Ztschr. 18. 53—59. 1/2. [15/1.]) BYK.

B. Kremann, *Chemische Geschwindigkeitslehre* (vgl. C. 1916. II. 711). Der bisher unter dem Kopfwort „Chemische Dynamik und Kinetik“ halbjährlich behandelte Stoff findet von jetzt ab unter obigem Kopfwort weitere Berichterstattung. Es werden die Veröffentlichungen vom Juli 1915 bis April 1916 behandelt. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 12. 151—61. 1/1.) PFLÜCKE.

Albert Atterberg, *Die Konsistenzlehre*. — *Eine neue physikalische Lehre*. (Vgl. ATTERBERG, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 3. [1913]; JOHANSSON, Diss. 1914; Jahrbuch des schwedischen Geolog. Vereins 1913.) Die Eigenschaften der Übergangsstufen zwischen dem festen und fl. Zustand und von Mischungen fester Teilchen mit Fl. sind von der Physik bisher wenig studiert, und Begriffe, wie Teig, Brei, Sirup, sind wissenschaftlich noch nicht definiert. Dies würde die Aufgabe einer allgemeineren Konsistenzlehre sein. Die Konsistenzlehre im



engeren vom Vf. behandelten Sinn wird die Lehre von der wechselnden Konsistenz von Mischungen fester und fl. Stoffe sein und in der *Bodenkunde* ihre wichtigste Verwendung finden. Die Konsistenzlehre bildet teils einen neuen selbstständigen Teil der Kolloidlehre; teils geht sie auch darüber hinaus und bildet ein Grenzgebiet zur Kolloidlehre, da sie vorwiegend wasserarme Systeme studiert und sich nicht auf ultramkr. Teilchen beschränkt. Die *Bodenarten* haben eine ganze Reihe „Konsistenzformen“, die sich zu vier größeren „Konsistenzgebieten“, dem festen, dem weichen oder teigartigen, dem halbflüssigen oder breiartigen, dem flüssigen, gruppieren. Das feste Gebiet umfaßt nur eine, die feste Konsistenzform. Sobald der Wassergehalt so weit steigt, daß er alle Poren füllt und die Teilchen voneinander trennt, geht der Boden in das weiche Konsistenzgebiet über. Dieses enthält drei Konsistenzformen: die halbweiche (eine Übergangsform), die trockenplastische (bei welcher die plastischen Massen sich am besten formen lassen), die klebplastische (z. B. Mehlteig und fette Tone; lehmige Tone sind dagegen trockenplastisch und Lehme halbweich). Das halbfl. Konsistenzgebiet zeigt zwei Konsistenzformen: die stoßflüssige und die schüttelflüssige. Das fl. Gebiet zeigt ebenfalls zwei Formen: die schwerflüssige und die leichtflüssige. Neben diesen kompakten Konsistenzformen können im festen und weichen Konsistenzgebiet auch gelockerte Konsistenzformen auftreten (z. B. Brot, von Hefe gelockertes Teig).

Zur näheren Kennzeichnung der Konsistenzformen hat Vf. „Konsistenzgrenzen“ aufgestellt, die angeben, bei welchem Wassergehalt (auf 100 Teile Trockensubstanz berechnet) eine Form in die andere übergeht. Solcher Konsistenzgrenzen gibt es sieben: die *Schwindungsgrenze*, bei welcher ein wasserreiches System bei weiterem Austrocknen nicht mehr schwindet (Grenze zwischen dem festen und dem weichen Gebiet); 2. die *Ausrollgrenze*, bei der ein Teig beim Austrocknen sich nicht länger unter den Fingern ausrollen läßt; 3. die *Klebegrenze*, bei der ein wasserreiches System zu kleben aufhört; 4. die *Stoßfließ- oder Fließgrenze*, Grenze zwischen dem weichen und dem halbfl. Konsistenzgebiet; 5. die *Schüttelfließgrenze*; 6. die *Schwerfließgrenze*, Grenze zwischen dem halbfl. und dem fl. Konsistenzgebiet; 7. die *Leichtfließgrenze*. Von diesen sind die drei ersten völlig natürliche Grenzen, Grenzen zwischen genau bestimmten physikalischen Zuständen, welche durch verschiedene Beweglichkeiten der festen Teilchen, bei 2 und 3 noch dazu durch verschiedenartige Oberflächentension charakterisiert werden. Die vier Fließgrenzen sind dagegen keine scharf physikalische, sondern konventionelle Grenzen. Der Wechsel in den Eigenschaften verläuft bei diesen Grenzen nicht sprunghaft, sondern allmählich. Die Lage der Grenzen ist bei verschiedenen Böden sehr verschieden; auch liegen die Grenzen nicht stets in der hier genannten Reihenfolge. Die Ausrollgrenze (2) und die Klebegrenze (3) sind „bewegliche“ Grenzen, denn sie können ihre Stellung in der Reihenfolge je nach der Bodenart ändern; es können z. B. folgende Reihenfolgen auftreten: 1, 2, 4, 3, 5 (z. B. lehmige Tone); 1, 4, 2, 3, 5 (Lehmböden); 1, 4, 2, 5, 3, 6 (Fließböden); 1, 4, 5, 2, 3, 6 (Fließböden). Die Ausrollgrenze findet sich nur bei den *tonhaltigen Böden*; bei *tonfreiem Schluff* ist sie verschwunden. Bei den *feinen Sandböden* verschwindet schließlich auch die Klebegrenze. Die Ausroll-, Klebe- und Fließ- (Stoßfließ-) grenzen bezeichnet Vf. auch als *Plastizitätsgrenzen*, die Differenz zwischen den Ziffern der Fließ- und der Ausrollgrenze als *Plastizitätszahl*.

Die jedesmalige Konsistenz wird durch die „Konsistenzziffer“ festgestellt; man bestimmt sie bei den fl. Konsistenzformen durch Viscositätsmessungen, bei den festen und weichen, nicht klebenden aus der Belastung, welche nötig ist, um mittels eines Stahlkeils ein Prisma von 2×2 cm Querschnitt zu spalten. Die Konsistenzzahl der ganz trockenen festen Böden bezeichnet Vf. auch als *Festigkeits-*



zahl. Die Abhängigkeit der Konsistenzsiffern vom Wassergehalt wird vorteilhaft durch Konsistenzkurven veranschaulicht, die für die verschiedenen Bodenarten charakteristische Formen zeigen. Die Kurven liefern daher für die *Einteilung und Beurteilung der Böden* ein gutes Hilfsmittel. Die Schwindungsgrenze ist auf den Kurven fast stets durch einen scharfen Knick markiert. Ein weniger deutlich markiertes Knie findet sich manchmal bei der Ausrollgrenze bei sehr schweren Tönen.

Vf. diskutiert zuletzt den *Begriff des Tones* (als Tonsubstanz). Der Ton ist nach Vf. kein chemischer, sondern ein physikalischer Begriff; es sind darunter kleine mineralische Teilchen von kolloider Größe, die, in W. aufgeschlämmt u. Mk. BROWNSche Bewegung zeigen, zu verstehen. Man hat nach Vf. drei Arten zu unterscheiden: die nicht plastische Tonsubstanz, die trockenplastische ohne Klebplastizität und die Tonsubstanz mit Klebplastizität. In der Regel werden sich in den natürlichen Tönen alle drei gemeinsam vorfinden; in den schweren, hochplastischen Tönen muß aber die dritte Form vorherrschen. (Kolloid-Zeitschrift 20. 1—7. Jan. 1917. [26/10. 1916].) GROSCHUFF.

L. Vegard und H. Schjelderup, *Die Konstitution der Mischkrystalle*. Bzgl. der Konstitution der Mischkrystalle stehen sich zwei Anschauungen gegenüber, von denen die eine sie als aus dünnen parallelen Schichten der beiden Krystallarten aufgebaut betrachtet, während die andere eine innigere Verb. der beiden Komponenten annimmt. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten sucht Vf. mit Hilfe der Röntgenstrahlenanalyse zu unterscheiden. Es wird die BRAGGSche Reflexionsmethode auf Mischkrystalle von KCl mit KBr u. von KBr mit  $\text{NH}_4\text{Br}$  angewandt. Die Mischkrystalle reflektieren wie einheitliche Krystalle. Die Reflexionswinkel des Mischkrystalls liegen zwischen denjenigen der beiden Komponenten. Daß die beobachteten einfachen Maxima durch Übereinanderlagerung der beiden einfachen Teilmaxima zustande kommen, kann nach quantitativen Abschätzungen als ausgeschlossen gelten. Der experimentelle Befund ist so zu deuten, daß innerhalb des einen Gittersystems, etwa KCl, die Cl-Atome unregelmäßig in statistischer Weise durch Br-Atome ersetzt sind. Eine regelmäßige Substitution müßte zu zwei Maximis führen, von denen sich das zweite infolge seiner Schwäche der Beobachtung bisher entzogen haben könnte. (Physikal. Ztschr. 18. 93—96. 1/3. [15/2.] Christiana. Physikal. Inst.) BYK.

Wilhelm Ostwald, *Atomgewichte für 1917*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 94. 271. — C. 1917. I. 297.) FÖRSTER.

G. Tammann, *Über die Lösungswärme*. Die Best. der Lösungswärme u. ihr Vergleich mit der Schmelzwärme führt zur Entscheidung der Frage, ob der Lösungsakt von chemischen Rkk. begleitet wird oder nicht. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1916. 294—300. 9/12. 1916.) BYK.

A. Reychler, *Ansichten über Adsorptions- und Dissoziationsgleichgewichte*. (Vgl. Contributions à l'étude des solutions et Phénomènes adsorptionnels, Brüssel 1916 bei H. LAMERTIN.) I. Durch Logarithmieren und Differenzieren der Gleichung  $C_1 = \alpha C_2$  für die Verteilung eines l. Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln ( $C_1$  und  $C_2$  die Phasenkonzentrationen,  $\alpha$  eine Konstante) bekommt man den Ausdruck  $dC_1 : dC_2 = C_1 : C_2$ , durch Logarithmieren u. Differenzieren der Adsorptionsformel  $C_1 = \beta C_2^{1/q}$  dagegen den Ausdruck  $dC_1 : dC_2 = C_1/q : C_2$ . Die beiderseitigen Konzentrationserhöhungen ( $dC_1$  und  $dC_2$ ) durch Zusatz einer geringen Menge des zwischen den beiden Phasen verteilbaren Stoffes verhalten sich also im ersteren



Fälle wie  $C_1 : C_2$ ; letztere Größen stellen daher ein Maß der „Aviditäten“ dar, mit welchen die beiden Phasen ihren Anteil an dem l. Stoff sich zuzueignen streben. Die Avidität der absorbierenden Phase ist dagegen nur ein konstanter Bruchteil von  $C_1$ . Nach Ansicht des Vfs. ist die Wirkungskraft des Adsorptionsmittels nicht nur nach der Anzahl der adsorbierten Moleküle, sondern auch nach der Art der Zustandsänderung dieser Moleküle zu berechnen; diese Zustandsänderung erfolgt bei der Adsorption an festen Stoffen nur an der einen Seite des Moleküls, während die andere Seite noch mit der Lsg. in Berührung bleibt.

II. Die elektrolytische Dissoziationsformel von OSTWALD für binäre Elektrolyte  $(cx)^2 = Kc(1-x)$  gilt nur für solche Lsgg., in denen die Ionen durch die kinetischen Bewegungen so weit auseinandergestoßen werden, daß der Einfluß der elektrischen Ladungen vernachlässigt werden darf. Bei etwas größeren Ionenkonzentrationen kommen diese Ladungen zur Wrkg. und veranlassen, daß die Dissoziationsgleichung nur mit einem niedrigeren Exponenten ( $n$ ) gültig bleibt. Die Dissoziationsgleichung  $(cx)^n = Kc(1-x)$  (STORCH, sowie NOYES) läßt sich auch in der Form  $cx = \beta[c(1-x)]^{1/n}$  schreiben, welche der Adsorptionsformel analog ist. Der elektrolytische Dissoziationsvorgang läßt sich als eine Adsorptionserscheinung betrachten; die Aviditäten, mit welchen das Lösungsmittel die beiden Arten des Gelösten (undissoziiertes Molekül und Ionen) zu verwirklichen strebt, sind einerseits nach der vollständigen Molekülkonzentration  $c(1-x)$ , andererseits nach einem bestimmten Bruchteil der Ionenkonzentration  $cx$  zu schätzen. Es ist nicht notwendig, daß  $n$  bei einem Elektrolyten für alle Konzentrationen konstant bleibt. (Kolloid-Zeitschrift 20. 81—83. Februar 1917. [7/12. 1916.] St. Nikolaus, Belgien.) GROSCHUFF.

The Svedberg, *Chemische Reaktionen in anisotropen Flüssigkeiten*. (Dritte Mitteilung.) (Forts. von Kolloid-Zeitschrift 18. 101; C. 1916. II. 211.) Neue Vers. mit Lsgg. von Pikrinsäure in *p*-Azoxyphenetol mit und ohne Zusatz von Fremdstoffen (Diphenyl, Naphthalin) zur Aufhebung der Anisotropie zeigen, daß die (durch das elektrische Leitvermögen bestimmte) Zersetzungsgeschwindigkeit auch innerhalb des anisotropen Gebietes sich beim Annähern an den Klärpunkt vergrößert. Die Leitfähigkeitszunahme des reinen *p*-Azoxyphenetols ist zuerst gleich groß wie die der Lsg. von Pikrinsäure in *p*-Azoxyphenetol, nimmt aber mit der Zeit schließlich bis Null ab; bei Zusatz von etwas Pikrinsäure bleibt sie dagegen konstant. Es scheint ein positiver Katalysator vorhanden zu sein, der in dem ersteren Falle allmählich zerstört wird. Die Leitfähigkeitszunahme bei Ggw. von Pikrinsäure würde also, entgegen der früheren Annahme des Vfs., nicht von einer Zers. der Pikrinsäure, sondern von einer Zers. des *p*-Azoxyphenetols herrühren. (Kolloid-Zeitschrift 20. 73—76. Februar 1917. [18/12. 1916.] GROSCHUFF.

Richard Zsigmondy, *Die Keimethode zur Herstellung kolloider Metallösungen bestimmter Eigenschaften*. Das bisherige Verf. zur Best. der Keimzahl wird besprochen. Dann wird eine Abänderung desselben unter Anwendung von Hydroxylamin und Hydrazin als Reduktionsmittel beschrieben, nach welcher man hochrote, annähernd gleichteilige Goldhydrosole bestimmter mittlerer Teilchengröße erhalten kann. Auch bei diesem Spezialverf. ergibt sich Proportionalität zwischen Teilchenzahl und zugesetzter Keimmenge, so daß man nunmehr über mehrere voneinander unabhängige Wege zur Best. der Teilchen-Zahl u. -M. in mikroskopischen Goldhydrosolen verfügt. Die Anwendung der Keimethode zur Herstellung der Hydrosole anderer Edelmetalle wird kurz besprochen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1916. 177—89. Juli 1916. Göttingen.) BYK.

Martin H. Fischer und Marian O. Hooker, *Über die Nachahmung einiger anatomischer Strukturen*. (Vgl. Science 43. 468; Kolloid-Zeitschrift 18. 129. 242;



19. 88; C. 1916. II. 47. 402. 925.) Vff. geben photographische Abbildung einiger Strukturen, die makroskopisch oder mkr. bei der Hydratation u. Dehydratation einfacher oder gemischter Kolloide (z. B. in Seifenlsg., Emulsion von Fettsäure oder Öl in W., Mischung von Akaziengummi u. getrocknetem Eiklar, Eiweiß, Eidotter beim Eintrocknen von Emulsionen, bei Erhöhung der Konzentration der einen oder der anderen Phase, Zusatz von W. oder verschiedenen Fremdstoffen usw.) zu beobachten sind. Diese Strukturen sind histologischen Bildern, wie sie beim Wachstum und Differenzierungsprozeß von lebendem Protoplasma entstehen, auffallend ähnlich. Es liegt daher die Annahme nahe, daß die Natur der in beiden Fällen wirksamen Kräfte sehr ähnlich sein muß. (Kolloid-Zeitschrift 19. 220—30. Novbr. [31/7.] 1916. Cincinnati, U. S. A. JOSEPH EICHBERG Lab. f. Physiol. d. Univ.)

GROSCHUFF.

A. Gutbier und G. L. Weise, *Studien über Schutzkolloide*. Sechste Reihe. *Radix Althaeae als Schutzkolloid*. II. Mitteilung: *Über kolloides Gold*. (Forts. von S. 552; vgl. ferner GUTBIER, HUBER und KUHN, Kolloid-Zeitschrift 18. 57. 263; C. 1916. I. 1217; II. 367.) Vff. konnten blaue kolloide Goldlsgg. mit *Eibischwurzel-schleim als Schutzkolloid* herstellen. Wenn auch diese Lsgg. sich teilweise günstiger verhielten, als das allgemeine Verhalten der reinen Schleimlsg. erwarten ließ, so ergab sich doch (in Verb. mit weiteren nicht näher mitgeteilten Verss. über *kolloides Silber* und *kolloides Quecksilber*), daß dieses Schutzkolloid sich infolge seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften viel weniger zur Verwertung eignet als andere Pflanzenschleime.

Hydrazin als Reduktionsmittel. Die Vff. versetzten die Schleimlösung (hergestellt nach Verf. I, II u. VII) zunächst mit verd. Goldchloridlsg. u. dann mit Hydrazinhydratlsg. und erhielten leicht dunkelblaue, klare Goldlsgg., welche allmählich koagulierten. Weiters die besten Resultate wurden mit Schleimlsg. nach dem Verf. VII (vollständige Koagulation erst nach 50 Tagen) erhalten. Sorgt man für eine baldige ausgiebige Dialyse, so erhält man gelegentlich recht beständige Lsgg. Die frischen (dunkelblauen) Koagulationsprodd. sind meistens, wenn auch nur teilweise, reversibel; die neuen Lsgg. besitzen im allgemeinen eine sehr verringerte Beständigkeit. — Pyrogallol als Reduktionsmittel gab violette Goldlsgg. von meist geringerer Beständigkeit als Hydrazin, aber sonst sehr ähnlichem Verhalten. — Brenzcatechin führte zu blauen Goldlsgg. mit kupferroter Aufsichtsfarbe, die eine ziemlich geringe Beständigkeit zeigten und irreversible Koagulationsprodd. gaben. — Tannin gab dagegen relativ beständige, meist hochrote Goldlsgg., die bei der Dialyse nachdunkeln u. dann rotviolett aussehen. (Kolloid-Zeitschrift 19. 230—34. Nov. [21/6.] 1916. Stuttgart. Lab. f. Elektrochemie u. Techn. Chemie d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

A. Gutbier und A. Wagner, *Studien über Schutzkolloide*. Siebente Reihe. *Semen Cydoniae als Schutzkolloid*. I. Mitteilung. *Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Quittenschleim*. (Vgl. GUTBIER und WEISE, S. 552.) Zur *Herstellung der Quittensamenschleimlösungen* benutzten Vff. 2 Verf.: I. Verfahren. Man wusch 40 g Quittenkerne zweimal mit je 1 l k. W., behandelte sie einige Tage bei 30—50° mit 2 l W. und filtrierte zunächst durch Verbandgaze, dann durch Glaswolle u. Leinwand, bis die Fl. ganz klar war. — II. Verfahren. Zur Herst. der Lsg. diente Chloroformwasser; sonst wie bei I. — Die Schleimlsgg. sind bräunlich (nach II. bedeutend dunkler als nach I.; die Färbung dunkelt beim Stehen nach), sehr zähfl. und enthielten fast 0,4% Trockensubstanz (mit ca. 8,8% Aschengehalt). Bei der Dialyse setzten sich schon nach wenigen Tagen Ndd. an den Wandungen der Pergamentpapierschläuche ab. Da Chlf. bei der Dialyse ebenfalls diffundiert, sedimentiert das nach II. hergestellte System nach wenigen Tagen



ebenso wie I. System I. wird durch Dialyse schneller gereinigt, aber auch etwas mehr verd. als II. Die Abnahme der Lsg. im Trockengehalt (ca. 0,1), bezw. der Trockensubstanz im Aschengehalt (ca. 5%) ist relativ klein. Die Lsgg. (System II. erst nach Verdunsten des Chlf.) bedecken sich nach 2—3 Wochen mit Pilzkulturen. Die Viscosität von System I ist größer als die von II, nimmt aber anfangs rascher ab; die Alterungserscheinungen sind um so deutlicher, je größer die Konzentration der Lsg. ist. Die Viscosität frischer Lsgg. nimmt mit der Konzentration proportional zu, u. zwar bei I stärker als bei II. Durch die thermische Vorbehandlung wird die innere Reibung nicht beeinflusst. Mit steigender Temp. nimmt die Viscosität zunächst schneller, dann langsamer ab. Durch HCl (am stärksten in  $\frac{1}{8}$  Normalität) werden die Schleimlsgg. ausgeflockt. NaOH wirkt unter Gelbfärbung chemisch auf die Schleimlsgg. ein; die Viscosität zeigt ein Minimum bei  $\frac{1}{8}$ -n. NaOH. NaCl wirkt scheinbar nicht ein; doch zeigt die Viscosität bei  $\frac{1}{8}$ -n. NaCl ein schwaches Minimum. Nach kataphoretischen Verss. bewegt sich das Kolloid zur Anode und gibt dabei schwach braune Koagulationsprodd. (Kolloid-Zeitschrift 19. 235—41. Nov. [21/6.] 1916. Stuttgart. Lab. f. Elektrochemie u. Techn. Chemie d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Gutbier und A. Wagner, *Studien über Schutzkolloide. Siebente Reihe: Samen Cydoniae als Schutzkolloid.* II. Mitteilung: *Über kolloides Silber.* (Vgl. vorst. Ref., ferner GUTBIER, KUHN u. KRAUSS, Kolloid-Zeitschrift 19. 22; C. 1916. II. 785.) Vf. berichten über die Herst. kolloider Silberlsgg. mit Quittenschleim als Schutzkolloid und das Verhalten derselben. Durch Reduktion mittels Hydrazin bilden sich bei zu großer Ag-Konzentration leicht Ag-Spiegel und Ndd., und erst bei geringeren Konzentrationen (0,001—0,05% AgNO<sub>3</sub> zu 0,1—0,2% ig. Schleimlsg.) konnten violette und rotbraune bis rehbraune kolloide Ag-Lsgg. von großer Beständigkeit erhalten werden, die sich ohne Sedimentation dialysieren und mit A. ausfällen, bezw. auf dem Wasserbade reversibel eindunsten ließen. Zur Herst. der Lsgg. war es vorteilhaft, Quittenschleim zu verwenden, der zunächst nach TOLLENS und seinen Mitarbeitern mit HCl gereinigt u. dann durch Dialyse von HCl befreit war. Die Reinigung durch Fälln mit A. bot weniger Vorteile. Es konnten reversible Trockenrückstände mit einem Gehalt bis 22,6% Ag dargestellt werden, die weinrote bis braunrote kolloide, sehr beständige Lsgg. gaben. BaCl<sub>2</sub> färbte eine derartige Lsg. sofort braunrosa und floekte sie innerhalb 24 Stdn. größtenteils aus. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> färbte sie (ohne Ausflockung) innerhalb 14 Tagen grünlichgelb. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> färbt sie rehbraun und bewirkte im Verlaufe von 1—14 Tagen Ausflockung.

Besonders haltbare dunkelrote kolloide Lsgg., die beim Eindunsten ein reversibles Kolloid mit 22,78% Ag gaben, ließen sich ohne Reduktionsmittel durch Belichten mit direktem Sonnenlicht oder Einw. von violetterm Licht herstellen. Am vorteilhaftesten war eine „Kombinationsmethode“, bei welcher nach Zusatz von so wenig Hydrazin, daß noch keine sichtbare Reduktion erfolgte, durch Belichten reduziert wurde; bei Zusatz des Reduktionsmittels bilden sich Keime, die eine Art Impfung bewirken. Aus solchen Kolloidlsgg. konnten durch Eindunsten reversible Kolloide mit 36,6% Ag erhalten werden. Auch die Empfindlichkeit gegen Elektrolyte ist verringert; sie fällt im allgemeinen in der Richtung H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH. In dem durch BaCl<sub>2</sub>, NaCl, HCl erhaltenen irreversiblen Nd. konnte AgCl nachgewiesen werden. Im elektrischen Stromgefälle wandert das durch Quittenschleim geschützte Ag zur Anode u. wird dort schließlich ausgeflockt. (Kolloid-Zeitschrift 19. 280—87. Dez. [21/6.] 1916. Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. Techn. Chem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Gutbier und A. Wagner, *Studien über Schutzkolloide. Siebente Reihe: Samen Cydoniae als Schutzkolloid.* III. Mitteilung: *Über kolloides Gold.* (Vgl.



GUTBIER und WEISE, sowie GUTBIER und WAGNER, vorst. Reff.) Vff. berichten über die Herst. *kolloider Goldlsgg. mit Quittensamenschleim als Schutzkolloid* und Hydrazin als Reduktionsmittel und das Verhalten der Lsgg. Im Gegensatz zu ZSIGMONDY (Ztschr. f. anal. Ch. 40. 699; C. 1902. I. 139) fanden Vff., daß frisch hergestellter Quittensamenschleim ein gut wirkendes Schutzkolloid ist. Die erhaltenen blauen (bei Reduktion in der Wärme violetten) Lsgg. ließen sich dialysieren, im Vakuum über  $H_2SO_4$  und auf dem Wasserbade eindunsten. Es konnten völlig reversible Trockenrückstände mit einem Gehalt bis 58,14% Au dargestellt werden. Das mit A. gereinigte Schutzkolloid erwies sich dem mit HCl gereinigten in der Schutzwirkg. gegenüber Elektrolyten überlegen. NaCl wirkt auf die geschützten kolloiden Au-Lsgg. nicht nur nicht zersetzend, sondern eher stabilisierend. Auch  $BaCl_2$  und  $Na_2CO_3$  bewirken keine Veränderung.  $H_2SO_4$  und HCl flocken aus.  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verursachte leichte Schlierenbildung an der Oberfläche, n. NaOH nach 10 Tagen Violettfärbung. Fällung mit A. gab fast vollkommen reversible Ndd. (Kolloid-Zeitschrift 19. 287—91. Dez. [21/6.] 1916. Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. Techn. Chem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Gutbier und A. Wagner, *Studien über Schutzkolloide. Siebente Reihe: Semen Cydoniae als Schutzkolloid. IV. Mitteilung: Über kolloides Quecksilber.* (Vgl. GUTBIER und WAGNER, vorst. Reff., ferner GUTBIER, HUBER und KUHN, Kolloid-Zeitschrift 19. 90; C. 1916. II. 785.) Vff. berichten über die Herst. *kolloider Quecksilberlsgg. mit Quittensamenschleim als Schutzkolloid* und das Verhalten derselben. Mit Hydrazin als Reduktionsmittel war es nicht möglich, stabile kolloide Hg-Lsgg. zu erhalten; die anfangs milchigweißen oder braunroten Lsgg. sondern besonders in der Wärme leicht irreversible Ndd. ab, wobei die rotbraunen sich vorher über Violett grau färben. Weit bessere Erfolge wurden mit Natriumhydro-sulfit als Reduktionsmittel erzielt. Es konnten verhältnismäßig stabile rotbraune Lsgg. (Haltbarkeit mindestens 3 Wochen), die sich meist unter Verbesserung der Stabilität dialysieren und auch auf dem Wasserbade konz. ließen, erhalten werden. Die Lsgg. waren gegen Elektrolyte sehr empfindlich. Auch Chlf. verminderte die Stabilität. Durch A. ließ sich das Kolloid fast vollständig ausfällen u. in w. W. wieder vollkommen zerteilen. Auch beim Eindunsten im Vakuum über  $H_2SO_4$  konnte ein festes, im frischen Zustand reversibles Kolloid erhalten werden. Mit sinkender Quecksilberchlorid- und gleichbleibender Schleimkonzentration nimmt die Stabilität der Lsgg. u. die Reversibilität der festen Präparate in demselben Maße zu, wie bei hoher Quecksilberchlorid- und steigender Schutzkolloidkonzentration. Der Hg-Gehalt der festen, durch Eindunsten erhältlichen Präparate läßt sich ziemlich hoch steigern. Die Reversibilität der hochkonz. Präparate nimmt mit der Zeit besonders rasch ab; Präparate mit mehr als 17,5% Hg sind schon am nächsten Tage nicht mehr völlig in W. zerteilbar. (Kolloid-Zeitschrift 19. 291—97. Dez. [21/5] 1916. Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. Techn. Chem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Gutbier und A. Wagner, *Studien über Schutzkolloide. Siebente Reihe: Semen Cydoniae als Schutzkolloid. V. Mitteilung: Über kolloides Platin.* (Vgl. vorst. Reff., ferner GUTBIER u. HOFMEIER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 358; C. 1905. I. 1554.) Vff. berichten über die Herst. *tiefschwarzer kolloider Platimösungen mit Quittensamenschleim als Schutzkolloid* und Hydrazin als Reduktionsmittel und über das Verhalten der Lsgg. Die Reduktion wird durch Ggw. des Schleims verlang-samt; Zusatz von einigen Tropfen verd.  $NH_3$  beschleunigt die Reduktion. Die Lsgg. zeigten vielfach Neigung, bei der Dialyse oder beim Stehen nach der Dia-lyse (in w. W. ganz oder teilweise reversible) Flocken abzuscheiden. Besonders gut war die Schutzwirkg. des mit HCl gereinigten Schleims. Derartige Lsgg. wurden



durch NaOH,  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$  erst nach längerer Zeit ein wenig getrübt. n.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wirkt direkt stabilisierend. NaCl trübt die Lsgg. u. koaguliert innerhalb 14 Tagen.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und HCl verursachen eine geringe Ausflockung unter B. einer farblosen Oberflächenschicht. Die Intensität der Elektrolytwirkg. nimmt in der Richtung HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaCl,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaOH ab. Beim Eindunsten auf dem Wasserbade konnten feste reversible Kolloide mit einem Pt-Gehalt bis 32,68% dargestellt werden. Auch durch A. läßt sich quantitativ ein reversibles Kolloid fällen. — Weniger gut verhielten sich Lsgg., die mit einem durch A. und HCl gereinigten Schleim hergestellt waren; derartige Lsgg. koagulierten wenige Augenblicke nach der Herst. fast quantitativ. (Kolloid-Zeitschrift 19. 298—302. Dez. [21/6.] 1916. Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. Techn. Chem. d. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

A. Gutbier und Nora Kräutle, *Studien über Schutzkolloide. Achte Reihe: Tubera Salep als Schutzkolloid*. I. Mitteilung: *Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Salepschleim*. (Vgl. GUTBIER und WAGNER, vorst. Ref.) Zur *Herst. der Salepschleimlösungen* benutzten Vff. drei verschiedene Sorten Tubera Salep, die sich durch ihren Aschengehalt (2,13; 2,05; 4,47%) unterschieden. Sie stellten 4 verschiedene Systeme dar: System A (mit W., Chlf. u. Glycerin): Man verreibt 12 g Saleppulver mit 120 ccm wasserfreiem Glycerin sorgfältig zu einem homogenen Brei, vermischt ihn nach und nach unter andauerndem Reiben erst mit 100 ccm, dann mit 700 ccm gesättigtem Chloroformwasser, läßt 2 Tage unter recht häufigem Umschütteln bei 30—50° stehen u. gießt nach gutem Absetzen durch ein Leinentuch. — System B (mit Chloroformwasser): Man verreibt 12 g Pulver mit 5 ccm Chlf. und behandelt mit 800 ccm Chloroformwasser weiter nach A. — System C (mit Glycerin u. W.): Man verreibt 12 g Saleppulver sorgfältig mit 120 g Glycerin, behandelt weiter wie bei A mit 800 ccm reinem W. — System D (nur mit W.): Die Extraktion mit W. allein zur Herst. von Schleimlsgg. für wissenschaftliche Verss. ist eine ziemlich schwierige Arbeit. Vff. verfahren schließlich folgendermaßen. Man stäubt zunächst in 50 ccm W. vorsichtig eine geringe Menge Saleppulver ein und reibt nach und nach immer weiter geringe Mengen Pulver ein, bis man einen zähen Brei erhält, in den man nun größere Pulvermengen eintragen kann, ohne daß die Substanz sich zusammenballt. Sobald der Brei sich nicht mehr bearbeiten läßt, fügt man kleine Mengen W. zu u. fährt mit Verreiben und Wasserzusatz fort, bis noch 400 ccm W. zugefügt sind. Dann vermischt man mit 350 ccm W. und verarbeitet die Lsg. weiter wie bei A. — Die Schleimlsgg. gehören zur Klasse der Emulsoide, opalescieren, sind gelblich gefärbt, schäumen stark und enthalten durchschnittlich 1% Trockensubstanz (mit ca. 2% Aschengehalt); System D reagiert neutral. Für physikalisch-chemische Verss. verwendeten Vff. nur System B.

Bei der Dialyse werden Zusätze, wie Chlf., Glycerin, ebenfalls entfernt, und der Aschengehalt der Trockensubstanz wird vermindert. Dabei verd. sich die Lsg. stark (bis etwa 0,3—0,5%) unter gleichzeitiger Erhöhung des Dispersitätsgrades; letzteres macht sich dadurch bemerkbar, daß auch der Schleim zu diffundieren beginnt. Die D. der Lsgg. nimmt mit der Konzentration zunächst rasch ab (bis 1,005 bei etwa 0,33%), bleibt dann annähernd konstant, um bei höheren Konzentrationen wieder zuzunehmen. Die Ggw. von Glycerin begünstigt das Auftreten von Pilzkulturen (besonders Torulaarten aus der Klasse der Saccharomyceten), während Chlf., noch besser Toluol, dagegen schützen. Bei den nicht dialysierten Systemen nimmt die Zähigkeit (infolge Sedimentation) mit der Zeit ab, bei den dialysierten dagegen zu. Die nicht dialysierten Systeme trüben sich mit der Zeit; die dialysierten bleiben klar, setzen aber bei Unterschichtung mit Chlf. an diesem unter Verminderung des Aschengehaltes allmählich ein trübes, weißes Häutchen ab, in



welchem Calciumoxalat nachgewiesen werden konnte. Die Viscosität nimmt bei niederen Konzentrationen annähernd proportional, bei höheren rascher zu. Aus der Beziehung der inneren Reibung zu dem Verhältnis (Gesamtvolumen des Systems): (Volumen der dispersen Phase) nach HATSCHKE (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 11. 284; 12. 244; Kolloid-Zeitschrift 13. 88; C. 1913. I. 985; II. 925. 1642) ergibt sich, daß 1 g Salepschleim 27 ccm disperse Phase bildet, oder 1 ccm Schleim etwa sein 30-faches Volumen W. bindet. Bei der Übertragung der Berechnung auf die Alterungsvorgänge ergibt sich eine auffallende Übereinstimmung mit den bei der Konzentrationsänderung erhaltenen Resultaten; die Alterung nicht dialysierter Systeme beruht wahrscheinlich auf einem Verdünnungsvorgang. Die thermische Vorbehandlung (Erhitzen auf höhere Temp.) ist im allgemeinen ohne nennenswerten Einfluß; man stellt wohl einen geringen Abfall der Viscosität fest, doch kann dieser ebenso gut auf die Alterung wie auf das Erhitzen zurückgeführt werden. Mit steigender Temp. nimmt die Viscosität zunächst schneller, dann langsamer ab. Infolgedessen verflacht sich der Anstieg der Viscositätskonzentrationskurve mit zunehmender Temp. mehr u. mehr. Zusatz von NaCl, bzw. HCl bewirkt eine Verminderung der Viscosität. NaOH veranlaßt in kleinen Konzentrationen (Minimum bei  $\frac{1}{32}$ -n.-Lsgg.) eine Verminderung, in mittleren eine starke Erhöhung (Maximum bei  $\frac{1}{4}$ -n.), bei höheren ( $\frac{1}{2}$ -n.) eine starke Verminderung der Viscosität. Die Maxima, welche die Kurven der inneren Reibung bei Zusatz eines dieser Elektrolyten zeigen, stellen sich bei um so niedrigerer Elektrolytkonzentration ein, je konzentrierter die Schleimlsgg. sind. Durch A. wird aus den Lsgg. ein weißer Nd. gefällt, der auch nach dem Trocknen bei 60–80°, wobei eine hornartige M. entsteht, in W. wieder voller gel. werden kann; der Aschengehalt undialysierter Systeme erfährt dabei eine Verminderung. Im elektrischen Stromgefälle wandert das Kolloid in dialysierten Lsgg. zur Kathode ohne B. eines Nd.; bei nicht dialysierten Lsgg. tritt an der Kathode Koagulation ein, u. zeigt sich an beiden Elektroden eine starke Gasentw. (Kolloid-Zeitschrift 20. 83–101. Februar 1917. [22/6. 1916]. Stuttgart. Lab. für Elektrochem. u. Techn. Chemie der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

A. Gutbier und Nora Kräutle, *Studien über Schutzkolloide. Achte Reihe: Tubera Salep als Schutzkolloid*. II. Mitteilung. *Über kolloides Silber*. (Vgl. vorst. Ref.; vgl. ferner GUTBIER, KUHN, KRAUSS, Kolloid-Zeitschrift 19. 22; C. 1916. II. 785; GUTBIER, WAGNER, S. 1052.) Vff. berichten über die Herst. *kolloider Silberlsgg. mit Salepschleim als Schutzkolloid*. Mit Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel werden ohne Schutzkolloid braune bis grauschwarze kolloide Lsgg. erhalten, welche, auch unter sehr verschiedenen Konzentrationsbedingungen, stets innerhalb 24 Stdn. unter Abscheidung von schwarzem irreversiblen Silber zerstört werden; auch Dialyse vermag die Zerstörung nicht aufzuhalten. Bei Ggw. von Salepschleim waren die kolloiden Ag-Lsgg. auch ohne Dialyse sehr beständig. Die anfangs dunkelbraunen Lsgg. werden, ohne ihre Beständigkeit zu verlieren, rotbraun, braunviolett bis rotviolett. Mit zunehmendem Alter scheiden sich (infolge der Alterungserscheinungen des Schutzkolloids selbst) dunkle, reversible Ndd. ab. Gegen Salzlsgg., beim Eindunsten usw. verhielten sich die Lsgg. ebenso wie die mit anderen Schutzkolloiden unter Reduktion durch Natriumhydrosulfit hergestellten Ag-Lsgg. — Auch Salepschleim allein kann bei Belichtung, sowie in der Wärme Silbersalzlsgg. reduzieren. Im direkten Sonnenlicht sinken schon nach wenigen Minuten braune Schlieren herab, die sich beim Umschütteln unter B. beständiger dunkelbrauner bis dunkelbraunroter kolloider Ag-Lsgg. zerteilen. Durch Dialyse wird die Beständigkeit dieser Lsgg. noch erhöht. — Bei Ggw. von Salepschleim (am besten nichtdialysierte klare Lsgg. nach Verf. B) lassen sich ähnlich wie bei den Verss. von PAAL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2206. 2223; C. 1902. II. 251. 255) durch NaOH Lsgg. von



gelb- bis schmutzigbraunem *kolloiden Silberoxyd* erhalten, die durch den Salep-schleim in der Wärme zu dunkelrotbraunen kolloiden Ag-Lsgg. reduziert werden. Die dialysierten Lsgg. sind auch gegen höhere Tempp. hervorragend beständig. Beim Eindampfen hinterbleiben blauschwarze, metallglänzende Lamellen (dargestellt mit 51,28% Ag und 1,66% Asche), die von k. W. leicht und vollständig wieder zu dunkelrotbraunen Lsgg. aufgenommen werden. Das dialysierte Präparat wandert zur Anode. (Kolloid-Zeitschrift 20. 123—27. März 1917. [21/6. 1916]. Stuttgart. Lab. für Elektrochemie u. techn. Chemie der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

**Georg Wiegner, Über das Brechungsvermögen und die spezifische Refraktion von Dispersoiden.** WINTGEN (Kolloidchem. Beih. 7. 251; C. 1915. II. 867) hat zur Ableitung der Linearfunktion zwischen Brechungsvermögen und Volumprozentgehalt die vom Lichtstrahl benötigte Zeit proportional dem Wege und die Weglänge proportional dem gesamten Volumen der dispersen Phase gesetzt. Die letzte Voraussetzung ist nach Vf. nicht zwingend, da sich bei Änderung der Konzentration im gleichen Gesamtvolumen des dispersen Systems die Teilchen (bei gleichbleibendem Einzelvolumen derselben) nach allen Richtungen und nicht bloß in der Strahlenrichtung neu einordnen. Für die praktische Konzentrationsbest. kolloider Systeme wird die einfache, von WINTGEN gegebene Beziehung ihren Wert behalten. Die spezifische Refraktion einer Anzahl kolloiddisperser Systeme läßt sich für eine bestimmte Wellenlänge annähernd additiv aus der ziemlich konstanten spezifischen Refraktion von disperser Phase und Dispersionsmittel, wahrscheinlich selbst bei Dispersionsänderungen, berechnen. Komplikationen treten ein, falls das Verhältnis von konsumptiver Absorption zu konservativer Dämpfung mit der Teilchengröße variiert und im Messungsbereich merkbar wird. Für bestimmte kolloide Systeme ist die spezifische Refraktion auch in der einfachen Form  $(n-1)/d = R$  eine additive Eigenschaft, so daß sich z. B. der Brechungsindex für eine bestimmte Wellenlänge aus dem Prozentgehalt nach der Formel:

$$n_D \cdot v_D = n_w \cdot v_w + p_s (n_s \cdot v_s - n_w \cdot v_w) / 100$$

oder  $n_D = n_w + p_s \cdot v_s (n_s - n_w) / 100$  berechnen läßt, worin  $n_D$ ,  $v_D$  Brechungs-exponent u. spezifisches Volumen des dispersen Systems,  $n_w$ ,  $v_w$  Brechungsexponent und spezifisches Volumen des Dispersionsmittels,  $n_s$ ,  $v_s$  Brechungsexponent und spezifisches Volumen der dispersen Phase [ermittelt aus der Refraktion von Gemischen nach der Formel  $R' = (n-1)/d$ ] bedeuten. Die Formeln zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem von WINTGEN zusammengestellten Versuchsmaterial. Treten bei der Kolloidbildung Kontraktionen ein, so können sie in einfacher Weise nach der Formel  $n_D \cdot v_D = n_w \cdot v_w + k_D / 100 + p_s (n_s \cdot v_s - n_w \cdot v_w) / 100$  berechnet werden ( $k_D$  Kontraktion in ccm pro 100 g disperses Gemisch). (Kolloid-Zeitschrift 20. 7—19. Januar 1917. [13/10. 1916.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

**Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. XLIII. Zur Beschleunigung der Bromsilberreduktion durch Farbstoffe.** (Vgl. Kolloid-Zeitschrift 19. 17; C. 1916. II. 974.) Eine Anzahl von Farbstoffen beschleunigt die Reduktion von AgBr auch innerhalb einer Gelatinelösung. Dabei entsteht eine Silbermodifikation, welche einen merklich geringeren Dispersitätsgrad besitzt als die ohne Farbstoffe reduzierte. (Kolloid-Zeitschrift 19. 278—79. Dezember 1916. Frankfurt a. M. Wissenschaftliches Lab. d. Dr. C. SCHLEUSSNER A.-G.)

BYK.

**G. Tammann, Über die Resistenzgrenzen von Mischkristallen und die Molekularverteilung in Raumgittern.** Läßt man auf eine Reihe von binären Mischkristallen



ein Agens wirken, das nur die Komponente des Mischkristalls angreift, so wächst seine Wrkg. nicht gleichmäßig mit dem Gehalt der angreifbaren Komponente, z. B. nicht proportional deren Gehalt, sondern es finden sich bestimmte Resistenzgrenzen. Bis zu einem gewissen Gehalt  $g_1$  der angreifbaren Komponente sind die Mischkristalle, abgesehen von der sehr geringen Zahl der angreifbaren Moleküle, an der Oberfläche gegenüber dem wirksamen Agens resistent. Nimmt die angreifbare Komponente bis zum Gehalt  $g_2$  zu, so hört diese Schutzwirkung vollständig auf, und das Agens kann die angreifbare Komponente vollständig lösen oder verändern. Die Mischkristallreihe zerfällt also hinsichtlich ihres Verhaltens gegen ein Agens, das nur auf eine der beiden Komponenten wirkt, in drei verschiedene Reihen: 1) Die Reihe der Mischkristalle von 100 bis  $g_2$  Gewichtsteile der angreifbaren Komponente. Diesen Mischkristallen kann die angreifbare Komponente vollständig entzogen werden. 2. Die Reihe der Mischkristalle von  $g_2$  bis  $g_1$  Gewichtsprozenten der angreifbaren Komponente. Diesen Mischkristallen kann auch bei langer Wrkg. des Agens nur ein Teil der angreifbaren Komponente entzogen werden. Im Extraktionsrückstande dieser Mischkristalle nimmt die Menge des angreifbaren Stoffes mit ihrem wachsenden Gehalt an den ursprünglichen Mischkristallen ab. 3. Die Reihe der Mischkristalle von  $g_2$  bis 0 Gewichtsprozenten der angreifbaren Komponente. Diese Mischkristalle verlieren bei Einw. des Agens nur so viel von dem angreifbaren Stoff, als Moleküle desselben in ihrer Oberfläche sich befinden. Praktisch sind sie also dem Agens gegenüber resistent.

Es werden drei Verff. zur Best. der Resistenzgrenzen von Mischkristallen angegeben, von denen die erste eine Reihe quantitativer Bestst. und eine nicht zu geringe Menge der zu untersuchenden Mischkristalle erfordert, während das zweite Verf. gestattet, die analytischen Bestst. zu umgehen und mit äußerst geringen Mengen von Mischkristallen auszukommen. Als dritte Methode wird die Messung der EMK. der Mischkristalle in den Lsgg. ihrer unedleren Komponente gegen eine beliebige andere Elektrode benutzt. Die Mischkristalle von  $g_1$  bis zum reinen edleren Metall zeigen, wie zu erwarten ist, die Spannung des edleren Metalls; von der Zus.  $g_1$  an fällt die Spannung schnell ab. Ausführlich untersucht werden die Resistenzgrenzen für Cu-Au- und für Ag-Au-Mischkristalle. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt:

Resistenzgrenzen in Mol. Cu der Cu-Au-Mischkristalle			Resistenzgrenzen in Mol. Ag der Ag-Au-Mischkristalle		
Agens	$g_1$	$g_2$	Agens	$g_1$	$g_2$
Schwefel . . . . .	$\frac{6}{8}$	$\frac{13}{16}$	Schwefel . . . . .	$\frac{6}{8}$	
Selen . . . . .	$\frac{4}{8}$		Selen . . . . .	$\frac{4}{8}$	
Gasförmiger $H_2S$ bei $105^\circ$	keine Resistenzgrenze.				

#### Sauerstoffwirkungen.

$H_2O_2 + H_2SO_4$ od. NaOH	$\frac{6}{8}$				
Alkal. Weinsäurelsg.	$\frac{6}{8}$				
HCl . . . . .	$\frac{6}{8}$		HCl . . . . .	$\frac{6}{8}$	
Pikrinsäure . . . . .	$\frac{6}{8}$				
$HNO_2$ . . . . .	$\frac{6}{8}$		$HNO_2$ . . . . .	$\frac{6}{8}$	
$HNO_3$ , kalt . . . . .	verd.	zu lang-	$HNO_3$ , kalt, verd. . . . .	$\frac{6}{8}$	
	wirkend	sam			
$HNO_3$ , heiß konz. . . . .	$\frac{4}{8}$	$\frac{5}{8}$	$HNO_3$ , heiß konz. . . . .	$\frac{4}{8}$	$\frac{5}{8}$
$Cr_2O_3$ . . . . .	$\frac{4}{8}$				
$Mn_2O_7$ . . . . .	$\frac{4}{8}$				



Nitroprussidnatrium . . .  $\frac{4}{8}$   
 Gasförmiger  $O_3$  über  $100^\circ$  keine Resistenz-  
 grenze.

$FeCl_3$  . . . . .  $\frac{4}{8}$   $\frac{5}{8}$  ?

## Metallfällungen.

$HgCl_2$  . . . . .  $\frac{6}{8}$   
 $Hg(CN)_2$  . . . . .  $\frac{4}{8}$   
 $HgNO_3$  . . . . . keine  
 $AgNO_3$  . . . . .  $\frac{7}{8}$   
 $Ag_2SO_4$  . . . . .  $\frac{7}{8}$   
 $AuCl_3$  . . . . .  $\frac{4}{8}$   
 $2HCl, PtCl_4 + HCl$  . . .  $\frac{4}{8}$   
 $2NaCl, PtCl_4$  . . . . .  $\frac{6}{8}$   
 $PdCl_2$  . . . . .  $\frac{6}{8}$   
 $RhCl_3$  . . . . .  $\frac{6}{8}$   
 $RuCl_3$  . . . . .  $\frac{6}{8}$   
 $O_3Cl$  . . . . .  $\frac{7}{8}$

$HgCl_2$  . . . . .  $\frac{6}{8}$   
 keine  
 $AuCl_3$  . . . . . ( $\frac{4}{8}$ )  
 $2HCl, PtCl_4 + HCl$  . . .  $\frac{4}{8}$   
 $2NaCl, PtCl_4$  . . . . .  $\frac{5}{8}$   
 $PdCl_2$  . . . . .  $\frac{4}{8}$   
 $RhCl_3$  . . . . .  $\frac{4}{8}$   
 $RuCl_3$  . . . . .  $\frac{4}{8}$  oder  $\frac{5}{8}$

## Anodische Polarisation.

$\overline{NO_3}$  . . . . .  $\frac{4}{8}$   
 $\overline{SO_4}$  . . . . .  $\frac{4}{8}$

$\overline{NO_3}$  . . . . .  $\frac{4}{8}$   
 $\overline{SO_4}$  . . . . .  $\frac{4}{8}$

Die beiden letzten Angaben bedeuten, daß bei den Ag-Au-Legierungen mit mehr als 0,5 Mol. Au, wenn sie als Anoden gegen eine Ag-Kathode in  $AgNO_3$ - oder  $Ag_2SO_4$ -Lsg. geschaltet werden, bei anodischer Polarisation über 1,65 Volt B. von sogenanntem Silbersuperoxyd eintritt ähnlich wie auf einer Pt-Anode. Bei den Cu-, wie auch bei den Ag-Legierungen ist oberhalb eines Gehaltes von 0,5 Mol. Au dieses anodisch oxydabel.

Das Verhalten der Cu-Au-Mischkrystalle stimmt mit dem der Ag-Au-Mischkrystalle im allgemeinen betreffs der Resistenzgrenzen überein. Eine Ausnahme macht ihr Verhalten gegenüber den Lsgg. von Chloriden der Pt-Metalle und der des  $AuCl_3$ . Hier macht sich die Verwandtschaft von Ag zu Cl geltend. Infolgedessen wirken die Lsgg. der Chloride mit absaltbaren Cl-Atomen auf die Ag-Au-Mischkrystalle anders als auf die Cu-Au-Mischkrystalle ein. Wenn der Reaktionsmechanismus derselbe ist, so scheint ein Unterschied in den Wrkkg. der Agenzien auf die beiden Reihen von Mischkrystallen nicht vorhanden zu sein. Wenn die Ag-Atome in den Mischkrystallen einwertig sind, so sind es auch die Cu-Atome. Für die Sauerstoffwirkung aus Oxydationsmitteln verschiedener Stärke auf die Cu-Au-Mischkrystalle ergeben sich verschiedene Resistenzgrenzen. Die stärksten Oxydationsmittel wirken bei der Resistenzgrenze  $g_1 = \frac{4}{8}$  Mol. Cu, die mittleren wie eine saure Lösung von  $Vd_2O_5$  mit der Grenze  $g_1 = \frac{5}{8}$  Mol. Cu und die schwächeren mit der Grenze  $g_1 = \frac{6}{8}$  Mol. Cu. Diesem Unterschiede analog ist der Unterschied in der Wrkg. von Schwefel und Selen. Ein ganz abnormes Verhalten zeigt das Mercurioion, welches in die Cu-Au-Mischkrystalle diffundiert, ohne daß die äquivalente Menge Cu aus ihnen austritt. Bei der Wrkg. der Lsgg. von Silbersalzen und des Osmiumchlorids auf die Cu-Au-Mischkrystalle treten sehr auffallende Resistenzgrenzen auf,  $g_1 = \frac{7}{8}$  Mol. Cu. Bei Bi-Sb-Mischkrystallen lassen sich keine eigentlichen Resistenzgrenzen, sondern nur ein diskontinuierlicher Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zus. der Mischkrystalle nachweisen.

Theoretischer Teil. Die Resistenzgrenzen der regulären Mischkrystalle



des Goldes liegen bei Molenbrüchen, die Vielfache von  $\frac{1}{8}$  sind, und bei den hexagonalen Sb-Bi-Mischkrystallen ändert sich die Geschwindigkeit der Einw. verschiedener Agenzien sprungweise bei Vielfachen von  $\frac{1}{6}$ . Man hat es hier mit einer Gesetzmäßigkeit zu tun, welche, wie das Gesetz der multiplen Proportionen, eine atomistische Deutung verlangt. Um die Resistenzgrenzen mit dem atomistischen Aufbau in Zusammenhang zu bringen, muß die Verteilung der beiden Molekülarten im Gitter bekannt sein. Wenn diese Verteilung feststeht, können aus den Resistenzgrenzen spezielle Eigenschaften des Agens und der aktiven Moleküle der Mischkrystalle abgeleitet werden. Nach den Eigenschaften der Krystalle kommt ein 8-Punkt- oder ein 14-Punktgitter in Betracht. Die Resistenzgrenzen können aus der Molekülverteilung abgeleitet werden, die der bestmöglichen mit der Gittersymmetrie verträglichen Durchmischung beider Molekülarten entspricht. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1916. 199—265. 22/7. 1916. Göttingen.) BYK.

J. C. Thomlinson, *Das Gesetz der Krystallisation gemischter Salze*. Es wird im allgemeinen angenommen, daß sich Lsgg. gemischter Salze nach DALTONS Gesetze der Partialdrucke bilden. Vf. fand, daß eine 78%ig. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , das 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  enthielt, zuerst Krystalle ausschied, die 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  enthielten, am Ende der Krystallisation solche mit 30%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Die Lsg. enthielt dann 11%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und 5%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (Chem. News 114. 318. 29/12. [18/12.] 1916.) Gateshead-on-Tyne. 15 Denmark Street.) RÜHLE.

P. Debye, *Konzentrations- und Brownsche Bewegung*. Vom Standpunkte der reinen Molekulartheorie bedeutet bei der Ableitung der Spannung des Konzentrations-Elementes die Einführung des osmotischen Druckes einen Umweg. In Wirklichkeit tritt das Diffusionsbestreben der Ionen als Grundeffekt in erster Linie auf. Um dies Bestreben quantitativ zu fassen, wird bemerkt, daß Diffusion und BROWNSche Bewegung im Wesen die gleichen Effekte sind. Man kann also die quantitative Theorie der BROWNSchen Bewegung zur Berechnung der Spannung des Konzentrations-Elementes heranziehen. Der einzige Punkt, wo man über die gewöhnlichen Formeln der BROWNSchen Bewegung hinausgehen muß, ist dort, wo man die zeitliche Variabilität der betrachteten Zustände mit in Rechnung ziehen muß. Dadurch wird die entwickelte Theorie des Konzentrations-Elementes auf Grund der BROWNSchen Bewegung der anomalen Dispersion im Gebiete langer Wellen und mit der Frage nach der Relaxationszeit des elektrischen Kerreffekts verknüpft. (Physikal. Ztschr. 18. 144—48. 1/4. [12/3.] Göttingen.) BYK.

E. F. Northrup und R. G. Sherwood, *Neue Methode zur Messung des spezifischen Widerstandes geschmolzener Materialien: Resultate für einige Legierungen*. (Vgl. NORTHROP, Journ. Franklin Inst. 179. 621; C. 1916. I. 128.) Die Aufnahme von Widerstands-Temp.-Kurven kann diejenige von Abkühlungskurven in manchen Fällen ersetzen, soweit Umwandlungen aus dem Studium derartiger Kurven erschlossen werden können. Für Widerstandsmessungen oberhalb 1100 und 1200° eignet sich nicht mehr der gewöhnliche horizontal gestellte Widerstandsofen; an seiner Stelle verwenden Vf. vielmehr einen vertikalen Ofen. Die Temperaturmessung geschieht mit Hilfe eines Thermo-Elementes. Die Widerstandsmessungen werden an einer größeren M. geschmolzenen Metalles ausgeführt, weil so die an der Begrenzung der M. unvermeidliche Verunreinigung eine verhältnismäßig geringe Rolle spielt. Benutzt wird Wechselstrom, und das gebrauchte Wechselstromgalvanometer wird eingehend beschrieben. Es ist in eine THOMSONSche Doppelbrücke eingeschaltet. Zwei Messungsanordnungen auf dieser Grundlage werden geschildert, zwei Typen von Resistometern, wie Vf. sie nennen. Es können gleich-



zeitig zwei verschiedene Metalle und Legierungen bzgl. ihrer Widerstandszunahme mit der Temp. untersucht werden. Widerstandskurven wurden aufgenommen für Pb, Bi-Sn in verschiedenen Verhältnissen, Bi, Sb, Sn, Bi-Pb in Legierungen. Alle Widerstandskurven verlaufen im geschmolzenen Zustand linear. Durch Fortbestehen dieses Verhaltens unterhalb des F. werden Unterkühlungen angedeutet. Bei den Bi-Sn-Legierungen zeigt sich in der Widerstandskurve deutlich eine ganze Reihe von thermischen Umwandlungen. Hier scheidet sich aus der geschmolzenen M. zunächst ein Mischkristall aus, und nach dem Verschwinden der Fl. beim eutektischen Punkt tritt Trennung der M. in zwei Arten von Mischkristallen ein. (Journ. Franklin Inst. 182. 477—509. Oktober [Mai] 1916. PALMER Physical Lab., Princeton N. J.) BYK.

C. Blomberg, *Die Theorie der Ionisation in positiven und negativen komplexen Ionen.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 21. 437; C. 1915. II. 939 u. S. 990.) Außer der Anlagerung indissoziiierter Molekeln an die Komplexe wird noch die Hydratation zur Erklärung über den Befund an abnormen Ionenkonzentrationen besonders bei Magnesiumcitrat herangezogen. (Chemisch Weekblad 13. 1309—16. 9/12. [November] 1916. Amsterdam. Univ.-Lab. f. angewandte Chemie.) BYK.

F. v. Hauer, *Zur Theorie der freien Elektronen in Metallen.* Vf. verteidigt die gaskinetische Elektronentheorie gegenüber den Angriffen von BENEDICKS (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik 13. 351). (Physikal. Ztschr. 18. 149—51. 1/4. [März.] Freiburg i. Uechthland.) BYK.

V. F. Hess, *Die Fortschritte auf dem Gebiete der atmosphärischen Elektrizität und der Radioaktivität der Erde und Atmosphäre* (vgl. auch C. 1913. II. 477). Fortschrittsbericht der Veröffentlichungen auf diesem Gebiete vom Mai 1913 bis Dezember 1916. (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 12. 222—36. 1/3.) PFLÜCKE.

L. Silberstein, *Molekulares Refraktionsvermögen und interatomare Beeinflussung.* Die Additivität des Refraktionsvermögens wird abgesehen von den Exaltationen schon durch die Zusatzwerte für die doppelten und dreifachen Bindungen beeinträchtigt. Aber abgesehen von diesen quantitativen Abweichungen von der Additivität sind prinzipielle Einwendungen dagegen zu erheben, die sich auf die Verschiedenheit des Brechungsvermögens in verschiedenen Richtungen, die bei kristallisierten Verbb. statthat, wie auch auf das Auftreten oder Verschwinden von Farbe in organischen Verbb. im Gegensatz zu den aufbauenden Elementen oder Radikalen stützen. Gegenstand der Arbeit ist, die einer Veränderung der Eigenschwingungen entsprechenden Farbänderungen in Beziehung zu den Refraktionsgesetzen zu bringen. Betrachtet werden die Eigenschwingungen der Dispersionselektronen. Diese werden in Schwingung innerhalb der Atome vorausgesetzt, derart, daß sich die Atome selbst in fest fixierter Stellung zueinander befinden. Bei Aufstellung der Differentialgleichungen der Bewegung werden Reibungsglieder, die nur in unmittelbarer Nachbarschaft der Eigenperioden von Bedeutung werden, vernachlässigt. Der Einfluß der übrigen Atome eines Moleküls auf das Elektron irgend eines Atoms wird als elektrostatische Wrkg. von Dipolen angesehen. Ein Molekül aus  $k$  Atomen erhält an Stelle der ursprünglichen  $k$  Frequenzen  $3k$  neue Frequenzen. Das LORENZ-LORENTZsche Additivitätsgesetz ergibt sich dabei als Grenzfall bei verschwindender Wechselwirkung zwischen den einzelnen Atomen des Moleküls. Bei der Anwendung der allgemeinen Theorie auf zweiatomige Moleküle ist zwischen anisotropen und isotropen Körpern zu unterscheiden. Im ersteren Falle ist das Refraktionsvermögen senkrecht zur optischen Achse rein



additiv, dasjenige parallel dazu konstitutiv; d. h. der ordentliche Strahl wird nach den Gesetzen der Additivität gebrochen, der außerordentliche nicht. Die Summe der Dispersionskoeffizienten wie auch die der Quadrate der freien Frequenzen ist invariant bzgl. der Wechselwirkung zwischen den Atomen. Vf. sieht hierin einen Ersatz für das Verschwinden der Additivität im gewöhnlichen Sinne. Für einen isotropen Körper vermischen sich die ordentlichen und die außerordentlichen Refraktionsvermögen, und man kann qualitativ nur sagen, daß starke konstitutive Einflüsse hervortreten, die durch die entwickelten Formeln ihre quantitative Formulierung finden. Für isotrope wie auch für nichtisotrope Substanzen wird als Unterfall der Aufbau aus unter sich gleichartigen Atomen behandelt.

Bei der speziellen Behandlung zweiatomiger Substanzen, bezw. solcher, bei denen in erster Linie nur auf zwei Atome Rücksicht genommen wird, ergibt sich ein Zusammenhang zwischen dem Refraktionsvermögen und dem Abstand der Atome voneinander. Unter der Annahme, daß man das wahre Äquivalent des C aus dem Diamanten entnehmen kann, berechnet sich die Entfernung der C-Atome in der Gruppe C—C zu 2,481 Angströmeinheiten, in der Gruppe C=C zu 2,588 Einheiten. Diese Zahlen sind, wie es sein muß, von molekularen Dimensionen. Für einen gewissen Atomabstand, den kritischen, wird das Molekül instabil. Diese Längengröße bildet eine natürliche Einheit für die Messungen der Entfernungen innerhalb des Moleküls. Die Theorie vermag die Breite von Absorptionsbanden zutreffend darzustellen, wenn man eine periodische, relativ langsame Veränderung von Atomabständen annimmt. Man kommt so sogar zu einer schwachen allgemeinen Absorption über das ganze sichtbare Spektrum hin. Im Falle dreiatomiger Moleküle führt die Theorie zu pleochroitischen Krystallen mit zwei optischen Achsen. Von den drei Refraktionskonstanten gehorcht nur eine dem additiven Gesetz, während die beiden anderen mit 6 neuen Absorptionsbanden von der Größe und Form des Moleküls abhängen. Bei isotropen Substanzen besteht die resultierende Dispersionsformel aus 9 Gliedern, von denen die drei ersten von den den Atomen selbst entsprechenden Eigenfrequenzen, die sechs anderen von der Wechselwirkung der Atome herrühren. Besonders betrachtet wird ein sogenanntes reguläres dreiatomiges Molekül, das aus drei unter sich gleichartigen Atomen besteht. (Philos. Magazine [6] 33. 92—128. Januar 1917. [14/11. 1916]. Rom.) BYK.

P. Debye, *Die Feinstruktur wasserstoffähnlicher Spektren*. Im Anschluß an die Berechnung des Starkeffekts gelingt es, ein Verf. zu formulieren, daß sehr allgemein ist und sehr wenig Willkür enthält. In dieses Verf. wird die veränderliche Elektronenmasse eingeführt. Man erhält dann eine geschlossene Formel für die Serienfrequenzen. Dieselbe ergibt quantitativ richtige Resultate bzgl. des Abstandes der  $H_2$ -Komponenten u. damit zugleich eine Berechnung beobachteter Linienabstände in den Röntgenserien. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1916. 161—71. 23/6. 1916. Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.) BYK.

E. Kindscher, *Bericht über die Atomgewichtsforschung* (vgl. C. 1916. I. 691). Es werden die Veröffentlichungen vom 10. November 1915 bis zum 10. November 1916 besprochen. (Fortsehr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie 12. 189—202. 1/3.) PFLÜCKE.

W. M. Thornton, *Die Grenzen der Entflammbarkeit von gasförmigen Gemischen*. (Vgl. Proc. Royal. Soc. London Serie A. 92. 381; C. 1916. II. 371.) Die obere Grenze der Entflammbarkeit, die dem Maximum brennbaren Gases entspricht, ist bei den Paraffinen dadurch bestimmt, daß das Volumen an Paraffin doppelt so groß ist wie in der Mischung, in der vollständige Verbrennung eintritt. Bei einigen



endothermischen Verb., wie Acetylen, Cyan und  $\text{CS}_2$ , ist dieses Volumen das dreifache, bei  $\text{H}_2$  das vierfache, bei  $\text{CO}$  das sechsfache. Ebenso lassen sich auch für die untere Grenze der Entflammbarkeit, d. h. für das notwendige Minimum an brennbarem Gase Beziehungen zu dem Gasvolumen in dem Gemisch vollständiger Verbrennung aufstellen. Die Entflammbarkeitsgrenzen können auch als Funktionen der Reaktionswärme bei der Verbrennung dargestellt werden. (Philos. Magazine [6] 33. 190—96. Februar.) BYK.

W. M. Thornton, *Die Beziehung des Sauerstoffs zu der Verbrennungswärme organischer Verbindungen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Verbrennungswärme ist, wie eine Zusammenstellung der Literaturdaten zeigt, in erster Annäherung proportional zu der Zahl der O-Atome, die sich mit einem Molekül des brennbaren Gases verbinden, unabhängig von dem Grade der Kompliziertheit des Moleküls u. unabhängig davon, ob C oder H zur Verbrennung gelangen. Ist  $n$  diese Anzahl O-Atome, so ist die Verbrennungswärme pro Grammmolekül  $53 n$  große Calorien. Vf. deutet dies so, daß die Verbrennungswärme lediglich von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher die O-Atome sich zu verbinden eilen. Dies führt z. B. dahin, anzunehmen, daß im Nitromethan der im Molekül selbst enthaltene O an der Verbrennung nicht teilnimmt. Nach der angegebenen Regel kann man bei einem Kohlenwasserstoffgemisch unbekannter Zus. aus der Verbrennungswärme und der D. die zur vollständigen Verbrennung erforderliche O-Menge berechnen. Ebenso kann die Verbrennungswärme in solchen Fällen aus der gasanalytisch bestimmten, zur Verbrennung erforderlichen O-Menge berechnet werden. (Philos. Magazine [6] 33. 196 bis 203. Februar. Newcastle on Tyne, ARMSTRONG College.) BYK.

## Anorganische Chemie.

A. Démichel, *Tafel der Dichten des Wassers von 4—30° nach der „Sammlung physikalischer Konstanten“, die Gewichte bestimmt in Luft mit Messinggewichten.* Da sich unter den bisherigen Tafeln einige mit leichten Fehlern befinden, hat Vf. die Gewichte neu berechnet. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 32. 236 bis 237. Mai-Juni 1915.) RÜHLE.

F. A. H. Schreinemakers und Frl. W. C. de Baat, *Über Verbindungen des Arsenigsäureanhydrids mit Salzen. III.* (Vgl. S. 945.) Übersichtliche Darst. der l. c. referierten Ergebnisse der Unterss. der Vf. (Chemisch Weekblad 14. 244—48. 10/3. Leiden.) SCHÖNFELD.

U. Sborgi und F. Mecacci, *Über Borate. System  $(\text{NH}_4)_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$  bei 30°.* (Vgl. SBORGI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. I. 90; C. 1913. I. 1327.) Nachdem das Studium des Systems bei 60° die Verhältnisse deutlicher zu übersehen gestattet, hat Vf. die Unters. bei 30° ergänzend wieder aufgenommen. Der Bodenkörper hat bei 30 wie bei 60° die Zus.  $1(\text{NH}_4)_2\text{O}, 2\text{B}_2\text{O}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 386—89. 19/11. [10/10.] 1916. Pisa. Univ.-Lab. f. allgemeine Chemie.) BYK.

L. Silberstein, *Dispersion und Molekulargröße von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.* Die in der früheren Arbeit entwickelten allgemeinen Methoden werden benutzt, um die Abstände der Zentra der H-, O- und N-Atome in den zweiatomigen Molekülen zu berechnen, wenn man die Dispersionskurve zugrunde legt. Für  $\text{H}_2$  ergibt sich  $1,067 \cdot 10^{-8}$  cm, für  $\text{O}_2$   $1,265 \cdot 10^{-8}$  cm, für  $\text{N}_2$   $1,493 \cdot 10^{-8}$  cm



als derartiger Abstand. Diese Werte liegen sehr nahe an den Molekularradien, die die kinetische Gastheorie zu berechnen gestattet. (Philos. Magazine [6] 33. 215—22. Februar. Rom.) BYK.

**Georg Kalb**, *Gesetzmäßige Krystallisation des Natriumchlorids auf Glimmer*. Natriumchlorid krystallisiert aus Natronlauge auf Glimmer so aus, daß eine dreizählige Würfelachse senkrecht zur Glimmerbasis steht und eine Zone (100):(111) des Natriumchlorids mit der Zone (001):(010) des Glimmers zusammenfällt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1917. 145—46. 1/4. Greifswald.) ETZOLD.

**E. D. Campbell**, *Besitzen äquivalente Lösungen in Eisen gleiche elektrische Widerstandskraft?* Zweck der von JOMINY ausgeführten Verss. war, zu versuchen, eine befriedigendere Erklärung zu finden für die Beziehung, die zwischen dem C-Gehalte und dem spezifischen Widerstande heißbehandelten Stahles besteht, als sie durch das Gesetz von BENEDICK (Ztschr. f. physik. Chem. 40. 545; C. 1902. II. 1) gegeben wird. Die Verss., die eingehend erörtert werden, zeigen, daß die absolute Zunahme des spezifischen Widerstandes bei zunehmender Temp., bei der jener gemessen wird, fast ein konstanter Wert ist, und daß sie nur sehr wenig von der reinen Eisens abweicht. Weiterhin ergibt sich, daß die Zunahme des spezifischen Widerstandes bei zunehmender Temp. praktisch völlig von der Zunahme des spezifischen Widerstandes des Lösungsmittels abhängt, während diejenige Arbeit des gesamten spezifischen Widerstandes, der von dem in fester Lsg. vorhandenen gel. Stoff bedingt wird, nur sehr wenig, wenn überhaupt, von der Temp. beeinflusst wird. Die Ergebnisse sind in 2 Tabellen und 1 Schaubild zusammengefaßt; hierauf wird verwiesen. (Chem. News 115. 45—48. 26/1. 1917. [18/12.\* 1916]. Michigan. Univ.) RÜHLE.

**Rudolf Vogel**, *Über Cer-Eisenlegierungen*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Chem. 91. 277; C. 1915. II. 220.) Vf. schmolz Ce und Fe zur thermischen und mkr. Unters. der Legierungen in Röhren aus HALDENWANGERSCHER M. „extra P“ zusammen; für mittlere Konzentrationen wurden Cer-Eisenlegierungen (mit 15—75% Fe) der „Elektrochemischen Werke“ in Bitterfeld benutzt. Eine gleichmäßige Durchmischung der Metalle beim Zusammenschmelzen ließ sich erst durch gutes Umrühren und wiederholtes Umschmelzen erzielen. Die Aufslg. von Fe in Ce war von einem deutlich erkennbaren helleren Aufglühen der Schmelze begleitet. Die thermischen Effekte waren, besonders bei cerreichen Legierungen, klein und wenig scharf. — Eine genaue Best. des F. von Ce ist zurzeit nicht möglich, da genügend reines Ce nicht zu haben ist; der F. wird nicht nur durch die Menge, sondern auch die Art der Verunreinigungen stark beeinflusst. Für das hier benutzte lanthanhaltige, 95,6% ig. Ce fand Vf. F. 775°, während das von ihm früher benutzte 93,5% ig. Ce, welches außer Lanthan noch Neodym und Praseodym enthielt, schon bei 830° und das von HANAMAN (Habilitationsschrift, Wien 1915) untersuchte 96,7% ig. Ce erst bei 715° krystallisierte. Der von HANAMAN beobachtete, auf eutektische Krystallisation mit einer Ce-Fe-Verb. gedeutete Wärmeeffekt bei 490° ist nicht auf Verunreinigung mit Fe, sondern auf Verunreinigung mit Ceritmetallen (jedoch nicht Lanthan und Didym, da diese von HANAMAN nicht gefunden wurden) zurückzuführen.

Ce und Fe sind im fl. Zustand in allen Verhältnissen mischbar. Fe ist im festen Zustand nicht merklich in Ce l., wohl aber umgekehrt Ce in Fe; gesättigter  $\gamma$ -Mischkrystall ca. 15% Ce bei 1086°; gesättigter  $\alpha$ -Mischkrystall ca. 12—13% Ce bei 18°. Die Umwandlungstemp. des Fe bei 824 und 775° werden durch Ce auf 846°, bzw. 795° erhöht. Ferner treten 2 unmagnetische Verbb.,  $Ce_2Fe_3$  (50,0%



Ce; inkongruenter F. oder Übergangspunkt  $1096^{\circ}$  bei ca. 65% Ce) und  $\text{CeFe}_2$  (55,56% Ce; inkongruenter F.  $775^{\circ}$  bei ca. 91% Ce) auf; Eutektikum  $[\text{Ce} + \text{CeFe}_2]$  bei  $635^{\circ}$  und 95% Ce. Die Verb.  $\text{CeFe}_2$  zeigt bei  $116^{\circ}$  einen magnetischen Umwandlungspunkt. Ob  $\text{Ce}_2\text{Fe}_6$  eine *magnetische Umwandlung* erleidet, ließ sich wegen der Ggw. anderer Strukturelemente (Fe-Mischkristalle, bezw.  $\text{CeFe}_2$ ) nicht mit Sicherheit feststellen. Die *Härte* der Fe-Ce-Legierungen steigt von reinem Fe (4 der MOSSschen Skala) erst an, bleibt zwischen 20 und 50% Ce konstant (= 5), steigt dann noch weiter bis zu einem Maximum ( $>5$ ) bei 60% Ce und fällt dann ziemlich geradlinig zum Ce (Härte 2—3) ab. Die *Oxydationsfähigkeit* der Legierungen nimmt mit dem Gehalt an Ce von dem gesättigten Fe-Mischkristall ab, der beständiger als reines Fe ist, zu.

Auf die *Pyrophorität* der Metalle sind sehr verschiedene Faktoren von Einfluß: die Art der Reibung, die Härte, die Oxydationsfähigkeit, die Struktur, die Abkühlungsgeschwindigkeit der Legierung bei der Erstarrung, die Verunreinigungen. Die Ce-Fe-Legierungen zeigen ein Pyrophoritätsmaximum bei 70%, wenn die Reibung eine leichte, bei 50% Ce, wenn sie eine kräftige ist. Hinsichtlich des strukturellen Verhaltens der *pyrophoren Cerlegierungen* findet man durchgehend folgende Regeln: 1. Die pyrophoren Legierungen enthalten immer harte, spröde pyrophore, bei Zimmertemp. oxydationsbeständige Krystallite wenigstens einer chemischen Verb. des Ce. 2. Die Legierungen, deren Pyrophorität leicht erregbar ist, enthalten in der Regel noch ein weiteres weiches, bei Zimmertemp. leichter oxydables Strukturelement. (Ztschr. f. anorg. Chem. 99. 25—49. 15/3. [7/1.]. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.).

GROSCHUFF.

J. B. Cain, E. Schramm und H. E. Cleaves, *Die Darstellung reinen Eisens und von Eisen-Kohlelegierungen*. (Vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 217; C. 1916. II. 434.) Es wurde Elektrolyteisen hergestellt aus Flußeisenanoden in einem Chloridbad mit oder ohne Anwendung poröser Zellen. Die Legierung wurde durch Zusammenschmelzen von Elektrolyteisen mit Zuckerkohle gewonnen. Um B. von Luftblasen und Aufnahme von Verunreinigungen zu vermeiden, wurde das Schmelzen im Vakuumofen in besonders reinen Magnesiatiegeln vorgenommen. Es gelang, eine Reihe von Legierungen der Zus.  $\text{Fe} + \text{C} = 99,96\%$  herzustellen. (J. FRANKL. Inst. 181. 408. März 1916.)

RÜHLE.

William Foster, *Über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Metalle*. (Vorläufige Mitteilung.)  $\frac{1}{100}$  u.  $\frac{1}{1000}$ -n. Lsgg. von  $\text{KMnO}_4$  wurden bei Zimmertemp. in angesäuertem Zustande von allen gewöhnlichen Metallen entfärbt; ebenso wurden auch neutrale verd. Lsgg. von  $\text{KMnO}_4$  reduziert, selbst von fein verteiltem Au und Pt. Überraschend war die Schnelligkeit, mit der Hg und  $\text{KMnO}_4$  aufeinander einwirken. Hg wird dabei oxydiert. (Vgl. BORAR, Journ. Chem. Soc. London 99. 1414; C. 1911. II. 843). Der Mechanismus der Rk. ist anscheinend in allen Fällen derselbe.  $\text{KMnO}_4$  wird in Ggw. eines Metalles reduziert unter B. von O, KOH und wahrscheinlich von hydratischem  $\text{MnO}_2$ ; gewisse Metalle, wie Hg, gehen dabei in Oxyd über, andere, wie Au und Pt, entgehen der Oxydation und dienen nur als Katalysatoren. (Chem. News 115. 73. 16/2. 1917. [1/12. 1916]. Princeton, New Jersey, U. S. A. Chem. Lab. d. Univ.)

RÜHLE.

M. Sem, *Über die Konstitution der Manganverbindungen*. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 22. 201; C. 1916. II. 553.) Die Theorie des Vfs. über die Konstitution der Manganiverbb. ist zum Teil auf ältere Experimentalunterss. aufgebaut, die er nicht nachprüfen konnte. Die Argumente von J. MEYER kann Vf. nicht in allen



Punkten anerkennen. (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 98. 1/3. 1917. [5/12. 1916]. Christiania.) BYK.

J. Bosscha, *Über die Ausdehnung des Quecksilbers*, Notizen aus dem Nachlaß des Vf. über die Genauigkeit verschiedener Formeln, die die Ausdehnung des Hg als Funktion der Temp. angeben. (Archives néerland. sc. exact. et nat. III. A. 4. 1—11.) BYK.

G. Tammann, *Über eine farblose Form des Quecksilberjodides*. Erhitzt man  $\text{HgJ}_2$  in einem langen Glasrohr in einem Ofen zur Elementaranalyse auf etwa 300—500° und führt das offene Ende des Glasrohrs in eine Vorlage, in der man den Druck plötzlich von einer auf 0,1 Atmosphäre erniedrigen kann, so kondensiert sich der Dampf des  $\text{HgJ}_2$  weder in der roten, noch in der gelben Form, sondern als farbloser Schnee, der in wenigen Sekunden nach seiner Ablagerung auf der Glaswand der Vorlage eine rosarote Färbung annimmt, die nach wenigen Minuten sich in das Rot des roten  $\text{HgJ}_2$  verwandelt. Die Existenz einer solchen farblosen Form entspricht der Analogie von Hg mit Cd und Zn im periodischen System. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1916. 292—93. 9/12. 1916. Göttingen.) BYK.

Budolf Euer und Franz Goerens, *Das System Eisen-Kupfer*. (Vgl. RUER und FICK, Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“, 11. 39; C. 1914. I. 950). Zur Nachprüfung des Zustandsdiagrammes Fe-Cu und Aufklärung bisher bestehender Unsicherheiten, besonders hinsichtlich des Verhaltens der geschmolzenen Metalle, schmolzen Vf. reines Elektrolytkupfer und Elektrolyteisen (F. 1528°) in Porzellanröhren unter  $\text{N}_2$  mittels des TAMMANNschen Ofens zusammen und untersuchten die Legierungen thermisch, mikrographisch und magnetisch. Beim Zusammenschmelzen der reinen Metalle findet tatsächlich eine Schichtentrennung statt. Andererseits zeigt das zwischen den Endpunkten der Mischungslücke (24% Cu bei 1450° und ca. 85% bei 1375°) liegende Stück der Erstarrungskurve bestmögliche horizontalen Verlauf; auch auf Unterkühlung ist die beobachtete Abweichung nicht zurückzuführen. Das System Fe-Cu zeigt also bei der Erstarrung das Verhalten eines Drei- oder Mehrstoffsystems. Eine Aufnahme von Verunreinigungen durch den Schmelzprozeß in hinreichender Menge, um die Abweichung zu erklären, konnte nicht nachgewiesen werden. Man muß daher das Auftreten einer Molekelart, welche wegen geringer Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit die Rolle eines dritten Stoffes spielt, annehmen, doch wurde keine weitere Tatsache beobachtet, die hierauf gedeutet hätte. Es liegt daher anscheinend ein noch unerklärbarer Widerspruch gegen die Phasenregel vor. Bezüglich der sonstigen Einzelheiten muß auf das Original mit seinen Tabellen und Diagrammen verwiesen werden. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 14. 49—61. Jan. Aachen. Inst. f. theor. Hüttenkunde u. physik. Chem. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Leo Alexandrowitsch Tschugajew und Stanislaw Stanislawowitsch Kiltinowitsch, *Ammoniakderivate des Platinonitrits*. Nach Zusatz von  $\text{NH}_3$  zu einer k. Lsg. von Kaliumplatinonitrit scheidet sich *cis-Dinitrodiamminoplatin*,  $\text{Pt}\cdot 2\text{NH}_3\cdot (\text{NO}_2)_2$ , ab; fast farblose Nadeln aus W.; Löslichkeit: 0,082 (25°), 0,66 (63°), 2,32 (94,5°) g in 100 g W. — *trans-Dinitrodiamminoplatin*, Löslichkeit: 0,063 (25°), 0,49 (63°), 0,81 (74,4°), 1,85 (95°) g in 100 g Wasser. — *Tetraamminoplatinoplatinonitrit*,  $[\text{Pt}\cdot 4\text{NH}_3]\cdot [\text{Pt}(\text{NO}_2)_2]$ , Löslichkeit: 0,011 g (25°) in 100 g W. — Die *cis*-Verb. gibt beim Kochen mit konz. HCl CLEVES Chlorid,  $\text{Pt}\cdot 2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ , das durch Kochen mit Oxalsäure zu *cis*-Dichlordiamminoplatin,  $\text{Pt}\cdot 2\text{NH}_3\text{Cl}_2$ , reduziert wird; entsprechend erhält man aus der *trans*-Verb. GERHARDTs Chlorid und *trans*-Dichlordiammino-



platin. Beim Kochen mit wss. sauren Kaliumoxalat wird die cis-Verb. in das Salz  $K_2[Pt(NO_2)_2(C_2O_4)]$ , gelbe Krystalle, verwandelt, das mit  $NH_3$  wieder die cis-Verb. und mit dem Chlorid von REISETS Base I das Salz  $[Pt \cdot 4NH_3][Pt(NO_2)_2 \cdot (C_2O_4)]$ , orangegelbe Nadeln aus W., gibt. — Erwärmt man 0,5 g cis-Dinitrodiamminoplatin mit 15 cem 8,5%ig. wss.  $NH_3$  und 15 cem W. und säuert die abgekühlte Lsg. mit Essigsäure an, so fällt auf Zusatz von Kaliumplatinchlorid das Salz  $[Pt \cdot 3NH_3(NO_2)]PtCl_4$ , kleine, fleischfarbige Tafeln, bei 25° lösen 100 g W. 0,077 g, das auch, wenn auch weniger leicht, aus der trans-Verb. entsteht. Aus der eingengten, ammoniak. Lsg. der cis-Verb. scheidet sich etwas trans-Verb. ab, worauf viel A. + Ä. Nitrotriäminoplatinonitrit,  $[Pt \cdot 3NH_3(NO_2)]NO_2$ , mkr. Nadeln, äußerst ll. in W., fällt. — Platinobromid,  $[Pt \cdot 3NH_3(NO_2)]PtBr_4$ , tiefviolette Tafeln, wl. in W. — Platinonitrit,  $[Pt \cdot 3NH_3(NO_2)]Pt(NO_2)_4$ , gelbliche Nadeln. — Das Nitrit verliert schon bei gewöhnlicher Temp., sehr leicht bei 100°  $NH_3$ , wobei trans-Dinitrodiamminoplatin zurückbleibt. (Journ. Chem. Soc. London 109. 1286—95. Dezember [2/8.] 1916. Petersburg. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Otto Buff und Hans Rathsburg, Über das Osmiumdioxid.  $OsO_2$  kann auf 3 Wegen dargestellt werden: Durch Reduktion von Kaliumosmiat- oder  $OsO_4$ -Lsgg., durch Zers. von Hexahalogenosmiatlg. mit Alkali und durch Erhitzen von feinst zerteiltem Os in  $OsO_4$ -Dampf. Die Reduktion von Kaliumosmiat- oder  $OsO_4$ -Lsgg. (am besten durch A.) liefert ein fein zerteiltes Osmiumdioxydhydrat, das stets Reste des Reduktionsmittels, bezw. des Alkalisalzes hartnäckig festhält. Durch den Gehalt an C- und H-haltiger Substanz, der sich auch durch Erhitzen ohne teilweise Reduktion des Oxyds zu Metall nicht entfernen läßt, wird das Dioxyd nach dem Trocknen unter Luftabschluß pyrophor. Ein junges, bei niedriger Temp. hergestelltes und bei ca. 80° getrocknetes Oxyd fängt an der Luft Feuer oder zers. sich mit Explosion und unter Aufglühen bei stärkerem Erhitzen unter Luftabschluß. Die Prodd. der Zers. sind  $Os$ ,  $OsO_4$ , Wasserdampf und  $CO_2$ , neben wasserfreiem  $OsO_2$ . Ammoniumhexachlorosmiat, das durch Erhitzen der verd. Lsg. sich hydrolytisch zerlegen läßt nach der Formel  $(NH_4)_2OsCl_6 + 4H_2O = OsO_2 \cdot 2H_2O + 4HCl + 2NH_4Cl$ , liefert ebenfalls kein reines, sondern ein pyrophores Dioxyd. Von dem Oxyd werden geringe Mengen  $NH_3$ , bezw.  $NH_4Cl$  zurückgehalten, die beim Trocknen dessen teilweise Reduktion zu Metall veranlassen.  $K_2OsCl_6$  liefert nach der Formel  $K_2OsCl_6 + 4NaOH = OsO_2 \cdot 2H_2O + 4NaCl + 2KCl$  ein nicht pyrophores Oxyd  $OsO_2 \cdot 2H_2O$ , das durch vorsichtiges Erhitzen unter Luftabschluß in das Monohydrat,  $OsO_2 \cdot H_2O$ , übergeht; bei stärkerem Erhitzen hinterbleibt wasserfreies  $OsO_2$ . Es enthält noch ca. 1% Alkali. Das Dioxyd ist ein blauschwarzes Pulver, wird beim Erhitzen in O-freier Atmosphäre dichter und ändert seine Farbe nach Schwarzbraun. Über 460° zers. sich  $OsO_2$  in  $OsO_4$  und  $Os$ :  $2OsO_2 \rightleftharpoons OsO_4 + Os$ . In  $OsO_4$ -Dampf kann der Zerfall bis 640° zurückgehalten werden. Das dunkelbraune Oxyd wird bei so hoher Temp. reinbraun und krystallin, die D. steigt auf 7,91. Die Reaktionsfähigkeit wird durch die Verdichtung herabgesetzt. — Das Erhitzen von fein zerteiltem Os in  $OsO_4$ -Dampf führt direkt zur B. von braunem, unter Umständen ziemlich grob krystallinem Oxyd. Die Rk. läßt sich nur bei Anwendung von fein verteiltem, nicht verglühtem und nicht versprühtem Metall bis zum Ende durchführen, und wenn man die Temp. bis zur Grenze der Beständigkeit des Oxyds steigert. Diese Methode gestattet die Darst. von reinem  $OsO_2$ . Vollkommen reines, fein zerteiltes Os läßt sich durch vorsichtige Reduktion von  $OsO_2$  (aus  $OsO_4$  und A.) oder durch Reduktion von  $(NH_4)_2OsCl_6$  nach WILLSTÄTTER und SONNENFELD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2952; C. 1913. II. 1670) bei einer so niederen Temp., daß die Entfernung des  $NH_4Cl$  eben noch möglich ist, darstellen. Je nach der B. usw. zeigt  $OsO_2$  ein verschiedenartiges Verhalten. Bei niedriger Temp.



erscheint es als ein kolloidales Dihydrat und bildet getrocknet schwarze, kompakte Massen; die kolloidale Beschaffenheit geht mit der Zeit, rascher beim Erhitzen verloren, und das Oxyd bildet dann ein blauschwarzes Pulver. Bei stärkerem Erhitzen verliert das Dihydrat zunächst W., wird dann braunschwarz und endlich braun; das Oxyd wird gleichzeitig dichter und kristallin (reguläres System). In der dichtesten Form, aus Os und OsO<sub>4</sub> erhalten, ist das Dioxyd kupferrotbraun und wird beim Zerreiben dunkelbraun. Während das fein zerteilte Oxyd sich an der Luft sehr leicht zu OsO<sub>4</sub> oxydiert und dieses stark absorbiert, ist das grobkristalline luftbeständig und zeigt die Absorption nicht. Das fein zerteilte Oxyd reagiert mit H unter Aufglühen; das so erhaltene Os zeigt eine hervorragende Absorptionsfähigkeit für H, der an der Luft unter dem katalytischen Einfluß des Os sofort zu H<sub>2</sub>O verbrennt. Das braune Oxyd wird erst in der Glühhitze durch H zu Os reduziert; das Metall zeigt kein wesentliches Absorptionsvermögen für H. Das fein verteilte OsO<sub>2</sub> wird auch durch CO<sub>2</sub> leicht reduziert, und zwar ohne B. eines gelben Sublimats (vgl. MORAHT und WISCHIN, Ztschr. f. anorg. Ch. 3. 153). Auch H<sub>2</sub>S reduziert das fein zerteilte Dioxyd sehr leicht; SO<sub>2</sub> oder Alkoholdampf erst bei stärkerem Erhitzen. Das fein zerteilte Dioxydhydrat gibt mit rauchender HCl eine braune Lsg., wohl entsprechend der Rk.:

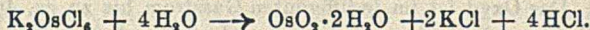


Von HNO<sub>3</sub> und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das fein zerteilte Dioxyd zu Tetroxyd oxydiert. Das dichtere, bei 400–600° dargestellte Dioxyd ist gegenüber HCl, HNO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> recht beständig. NaOH verändert das Dioxyd unter Luftabschluß nicht; in Ggw. von Luft bildet sich *Osmiat*, das die Lsg. violett färbt.

Experimentelles. *Kolloidale OsO<sub>2</sub>-Lsgg.* erhält man, wenn Osmiumdioxydhydrat in sehr schwach alkal. oder saurer elektrolytarmer oder neutraler elektrolytfreier Lsg. dargestellt wird, so z. B. bei der Reduktion von schwach alkal., sauren oder reinen OsO<sub>4</sub>-Lsgg. mit A. (Die Leichtigkeit, mit der OsO<sub>4</sub> bei Verwendung gleicher mol. Konz. von KCl, NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, HCl, NH<sub>4</sub>Cl, HNO<sub>3</sub> durch A. reduziert und ausgeflockt wird, nimmt in obiger Reihenfolge derart ab, daß z. B. aus einer 1/4-n. 20% A. enthaltenden Lsg. von HCl und NH<sub>4</sub>Cl die Reduktion des OsO<sub>4</sub> nicht mehr in der Lsg., sondern nur noch im Dampfraum und in einer 1/4-n. HNO<sub>3</sub>-Lsg. überhaupt nicht mehr stattfindet. In Ggw. von NH<sub>3</sub> wird nur ein Teil des OsO<sub>2</sub> ausgeflockt, der Rest bildet eine gelbbraune, nach Äthylamin riechende Lsg.); ferner bei der Reduktion von Alkaliosmiateen mit A.:



und bei der Hydrolyse von verd. Halogenoosmeatlsgg.:



Aus der (neutralisierten) kolloidalen Lsg. läßt sich das Dioxyd durch Zugabe eines Elektrolyten ausflocken. Frisch ausgeflocktes OsO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O geht kolloidal wieder in Lsg., wenn es durch Waschen mit W. oder A. vom Elektrolytgehalt befreit oder mit sehr verd. HCl oder NH<sub>3</sub>, bezw. Alkalien behandelt wird. Ein mit stärkerer HCl behandeltes, darin nur wl. Oxydhydrat geht nach Abgießen der S. und Waschen mit W. kolloidal in Lsg.; HCl wirkt hier als Peptisierungsmittel. Konzentrierte kolloidale Lsgg. von OsO<sub>2</sub> sind im auffallenden Licht schwarz, im durchfallenden blau gefärbt. Eine Best. des Schwellenwertes für die Fällung durch Elektrolyte aus neutraler Lsg. ergab (s. Tabelle im Original), daß vom KCl zur Koagulation kleinere Mengen gebraucht werden, als von LiCl. Ähnlich wie LiCl und KCl wirken auch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, starke HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, konz. NaOH und KOH. — *Pyrophores Osmiumdioxyd.* 1. Bei der Neutralisation einer Lsg. von Ka-



*liumosmiat* mit HCl oder  $H_2SO_4$  bei Wasserbadtemp. bilden sich  $OsO_2$  (schwarzer Nd.) und  $OsO_4$  (vgl. RUFF, BORNEMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 65. 429; C. 1910. I. 1691). Durch Zusatz von A. wird auch das  $OsO_4$  zu  $OsO_2$  reduziert. Die bei  $300^\circ$  im  $CO_2$ -Strome erhitzte Substanz ist derart pyrophor, daß sie an der Luft unter Knall und Aufglühen versprüht. Das versprühte Material enthält sehr viel Metall und Spuren Alkalisalz. Das ursprüngliche pyrophore Oxyd enthält einige Prozent organische Substanz; das aus dem Erhitzungsrohr kommende  $CO_2$  riecht nach Essigsäure. 2. Die Reduktion von  $OsO_4$  mit A. oder  $CH_2O$  geht in der Kälte langsam vor sich, rascher bei Siedehitze. Läßt man  $OsO_4$  mit W. und A. in der Kälte stehen, so erstarrt die Fl. in 24 Stdn. zu einer schwarzen Gallerte. Erhitzt man die Lsg. unter Luftabschluß, so erscheint das Dioxyd bei  $80-90^\circ$  in grob disperser Form, und die Reduktion ist in 1 Stde. vollständig. Das k. bereitete Gel stellt nach Absaugen auf einem Pukallfilter, Waschen und Trocknen schwarze, hornartige, sehr pyrophore Krusten dar. Die pyrophoren Eigenschaften sind auch hier durch einen Gehalt an ruduzierenden Stoffen veranlaßt. Die Krusten versprühen beim Trocknen im  $CO_2$ -Strome bei ca.  $80^\circ$ . Ein über  $P_2O_5$  im Vakuum getrocknetes Präparat verlor beim Erhitzen bis  $900^\circ$  ca. 7,6% W.; außerdem entwichen ca. 9,7%  $OsO_4$  und ca. 7,9%  $CO_2$ . Der C-Gehalt des Oxyds geht beim Lagern allmählich zurück und damit die Pyrophorität. Gealterte Präparate oder solche, welche h. bereitet und nach Zugabe von  $NH_4Cl$  zur Koagulation 24 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt wurden, können in einer N- oder  $CO_2$ -Atm. erhitzt werden, ohne zu zersprühen; dabei findet aber eine teilweise Reduktion zu Os statt. Die von RUFF und BORNEMANN (l. c.) vorgeschlagene *Best. des Os als  $OsO_2$*  ist deshalb nicht einwandfrei. Der Gehalt an  $OsO_2$  in einem Oxyd, das allmählich bis  $300^\circ$  erhitzt wurde, kann zwischen 50 und 10% schwanken. Eine Reduktion des pyrophoren Oxyds mit H ist kaum möglich, da es in Berührung mit H aufglüht: ein Teil des Dioxyds wird zu Os reduziert, ein anderer zerfällt in Os und  $OsO_4$ . — 3. Die pyrophore Beschaffenheit des durch Hydrolyse von Ammoniumhexachloroosmeat hergestellten Dioxyds ist durch einen Gehalt an  $NH_3$ , bezw.  $NH_4Cl$  veranlaßt und wird durch die Entfernung derselben beseitigt. Die pyrophoren Eigenschaften der  $NH_3$ -haltigen Oxyde sind nicht so ausgesprochen, wie die der unter 1 und 2 erwähnten. — Beständiges Osmiumdioxyd. Ein etwas alkalihaltiges (etwa 1%), von reduzierenden Verb. freies  $OsO_2$ , erhält man durch Zerlegen von Kaliumhexachloroosmeat mit reiner NaOH in wss. Lsg. bei Wasserbadtemp. und in Abwesenheit von Luft. Das Oxyd hatte die Zus.  $OsO_2 \cdot 2H_2O$ . Verwandelt sich nach Trocknen bei  $100^\circ$  im N- oder  $CO_2$ -Strome in das *Monohydrat*,  $OsO_2 \cdot H_2O$ ; nach 3stündigem Erhitzen auf  $200^\circ$  wird wasserfreies  $OsO_2$  gebildet. Das Oxyd ist nicht pyrophor, wengleich es mit H heftig unter Aufglühen reagiert und sich an der Luft zu  $OsO_4$  oxydiert. Das Oxyd ist im indifferenten Gasstrom bis zu ca.  $460^\circ$  beständig; es wird nach Erhitzen dunkelbraun und gegen Luft ziemlich beständig. Bei und über  $500^\circ$  zerfällt das Oxyd in Os und  $OsO_4$ . Die D.<sup>21</sup> des auf  $200^\circ$  erhitzten schwarzen Dioxyds = 7,71. — Erhitzt man das amorphe Oxyd in einem  $OsO_4$ -Dampf haltigen indifferenten Gasstrom, so kann die Beständigkeitsgrenze des  $OsO_2$  bei einem Partialdruck des  $OsO_4$  von 100 mm bis  $640^\circ$  erhöht werden. Das Oxyd wird dabei braun mit violetterm Schimmer und krystallin; D.<sup>22</sup> 7,91. — Krystallines Oxyd aus Osmium. Zur Darst. von feinzerteiltem Os wird das von Reduktionsprodd. freie  $OsO_2$  zuerst in einem  $CO_2$ - oder N-Strom bei  $100^\circ$  getrocknet; dann werden langsam steigende Mengen H dem Gase zugesetzt und die Temp. auf ca.  $300^\circ$  gesteigert. Der H wird dann durch  $CO_2$  verdrängt. Das Metall wird mit  $OsO_4$  in einer N-Atm. auf  $600-610^\circ$  erhitzt; die Temp. darf  $650^\circ$  nicht überschreiten; bei  $750$  und  $850^\circ$  bildet sich kein Dioxyd mehr, vorhandenes Dioxyd zerfällt in Os und  $OsO_4$ . Wird das Dioxyd im Tetroxyddampf bei  $640-650^\circ$  erhitzt, so bildet sich



ein kupferfarbenes Oktaeder und Hexaeder enthaltendes Sublimat von der Zus. des  $\text{Os}_2\text{O}_3$ ; in reinem N bildet sich ein solches Sublimat nicht. Wahrscheinlich bildet sich aus  $\text{OsO}_2$  und  $\text{OsO}_4$  als flüchtiges Zwischenprod. Osmiumtrioxyd, das beim Übergang in den festen Zustand in  $\text{OsO}_2$  u.  $\text{OsO}_4$  zerfällt:  $\text{OsO}_2 + \text{OsO}_4 \rightleftharpoons 2\text{OsO}_3$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 484—98. 21/4. [1/2.]) SCHÖNFELD.

**Roland Irmann**, *Arbeiten über schwefelsäurebeständige Legierungen durch Verbesserung der Säurebeständigkeit des Nickels*. (Vgl. Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“, 12. 358; C. 1915. II. 1283; ferner R. BORCHERS, Abh. a. d. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektromet. 1. 1. [1915].) Wenn die Ansicht richtig ist, daß sich Metalllegierungen in SS. und anderen Elektrolyten wie Massen kleiner galvanischer Elemente, deren Pole aus Gefügebestandteilen der Legierung bestehen, verhalten können, so konnten Beobachtungen an Elementen aus den Legierungskomponenten Aufschlüsse geben. Schließt man ein Element aus Ni, Cu,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50° Bé.) bei 90° kurz, so bleibt Cu unangegriffen, während Ni gel. wird; gleichzeitig sinkt die anfänglich vorhandene Spannung von rund 0,55 Volt sehr bald auf etwa 0,25 Volt. Ähnliches gilt auch für andere Elementarkombinationen; ein Bestandteil bleibt immer ungeschützt. Beständige Legierungen sind daher nur zu erwarten, wenn durch Mischkristalle oder chemische Verb. neue Gefügebestandteile mit neuen Eigenschaften auftreten. — *Nickel-Kupfer*. Diese Legierungsreihe (ununterbrochene Reihe von Mischkristallen), welche Vf. durch Zusammenschmelzen der Komponenten in Kohletiegeln mit Magnesitaukleidung im Helbergerofen darstellte, zeigte gegen h.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50° Bé. bei 95°) ein Beständigkeitsmaximum (ermittelt aus der Gewichtsabnahme in 12 Stunden) bei 50%; in der Lsg. fand sich fast nur Ni.

*Nickel-Wolfram-Kupfer*. (Vgl. RUMSCHÖTTEL, Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“, 12. 45; C. 1915. I. 875). Ni, W, Cu lassen sich nicht in allen Verhältnissen miteinander legieren. Bei steigendem W-Gehalt verringert sich die Aufnahmefähigkeit für Kupfer. Vf. stellte zunächst vier verschiedene Ni-W-Legierungen her und schmolz steigende Mengen Cu ein. Auf diese Weise konnten Legierungen (Mischkristalle) mit 2,11% W u. 48,70% Cu, mit 3,22% W u. 36,25% Cu, mit 5,12% W u. 42,26% Cu, 9,57% W u. 39,28% Cu dargestellt werden. Nur bei einem Vers. trat Schichtenbildung auf; Zus. der beiden Schichten 2,23% W u. 66,88% Cu, bezw. 5,80% W u. 45,10% Cu. Ni-W-Cu ist bedeutend beständiger gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Ni-W; besonders beständig sind Legierungen mit 2% W u. 20% Cu, 5% W u. 45% Cu, 10% W u. 15% Cu. Es besitzt einen sehr hohen elektrischen Widerstand; der niedrigste gemessene Widerstand war höher als der des Konstantans, der höchste so hoch wie der des besten Widerstandmaterials (abgesehen von Chrom-Nickel). Die Festigkeiten der gegossenen Legierungen sind schon recht hoch (bis 47 kg/qmm). Die Legierungen lassen sich gut durch Walzen bearbeiten, am besten gerade die säurebeständigsten. Höhere Säurefestigkeit und elektrischer Widerstand sind noch bei höheren W-Gehalten zu suchen.

*Nickel-Wolfram-Kupfer-Eisen*. Vf. stellte einige Legierungen dar, indem er in Ni-W-Cu (ca. 44% Cu u. 3,9% W) steigende Mengen Fe bis 10% in Drahtform einschmolz. Bei langsamerer Erstarrung zeigte sich eine geringe Aussaigerung. Die Beständigkeit gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50° Bé.) stieg bedeutend mit dem Fe-Gehalt (auf das 2—10-fache); in Lsg. gingen nur Spuren Ni, kein Cu und kein Fe. In  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von höherer Konzentration findet ein weit stärkerer Angriff statt als in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Bearbeitbarkeit wurde durch den Fe-Zusatz hervorragend verbessert, während der elektrische Widerstand kaum eine Erhöhung zeigte. Das günstige Verhalten der Fe-haltigen Legierungen ermöglicht die Verwendung von Ferrowolfram an Stelle von teurem W. — *Neusilber-Wolfram*. Bei Zusatz von W (1 bis



3 %) zu Neusilber wurde die Schmelze entmischt in kupferreiches Ni-Cu-Zn (oben) und wolframreiches Ni-W oder Ni-W-Cu (untere Schicht). Bei Zusatz von Cu-Zn zu Ni-W konnte nur wenig W (bis 0,39 %) in die Legierung eingebracht werden. Eine Verbesserung der Säurebeständigkeit des Neusilbers konnte nicht erzielt werden; die Proben bedeckten sich unter starker Anätzung mit Sulfat. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“, 14. 21—30. 22/1. 37—42. 8/2. Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektromet. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

## Organische Chemie.

**E. Mohr**, *Fortschritte der organischen Chemie*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1915. (Chem.-Ztg. 40. 557—59. 28/6. 579—81. 5/7. 607—8. 15/7. 618 bis 620. 19/7. 646—48. 29/7. 1916.) SCHÖNFELD.

**Erich Benary**, *Fortschritte der organischen Chemie* (vgl. C. 1915. I. 248.) Fortschrittsbericht vom 1. Oktober 1914 bis 1. Oktober 1916) (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Ch. 12. 203—21. 1/3.) PFLÜCKE.

**G. Tammann**, *Über die Schmelzpunkte der Glieder homologer Reihen*. Nach v. BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 1286) hat in der Reihe der aliphatischen Monocarbonss. eine S. mit gerader Anzahl von C-Atomen einen höheren F. als die ihr vorangehende und die ihr folgende S. mit ungerader Anzahl von C-Atomen. Vf. führt aus, daß diese Regel dadurch bedingt sein könnte, daß die SS. mit gerader Anzahl von C-Atomen in zwei stabilen Krystallformen auftreten, während die mit einer ungeraden Anzahl nur in einer stabilen Krystallform vorkommen. Dies wird wenigstens für die beiden ersten Glieder der Reihe, Ameisens. u. Essigs. aus den Zustandsdiagrammen wahrscheinlich gemacht. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1916. 172—76. 22/7. 1916.) BYK.

**Stefano Pagliani**, *Über die zwischen einigen thermischen Eigenschaften bestehenden Beziehungen. Der Molekularkoeffizient und die Konstitution der organischen Verbindungen*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 948; C. 1916. I. 1050.) Aus den experimentellen Ergebnissen der Literatur ersieht man, daß bei den Veränderungen des Aggregatzustandes der homologen Verb. mit wachsendem relativen Molekulargewicht die erforderliche thermische Energie (Wärme) abnimmt, während die Temp. (thermisches Niveau) der korrespondierenden Isotherme bei einem gegebenen Drucke zunimmt; daher vermindert sich die Änderung der Entropie. Statt der allgemeinen Regel, zu der man für die Isomeren einer und derselben homologen Reihe gelangt ist, wird festgestellt, daß, wenn die M. des Moleküls und die Anzahl und Natur der Atome konstant bleiben, die es bilden, die Entropieänderung bei den Zustandsänderungen die gleiche bleibt, ungeachtet der verschiedenen Natur der Bindungen und der Kerne, die man bei den chemischen Hypothesen über die Konstitution der Moleküle der Isomeren annimmt, um ihre verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften zu erklären. Wenn die Wärme der Zustandsänderung und die dazu gehörige Temp. verschieden sind, so entsprechen die höchsten Werte dieser zwei Größen, soweit es sich um Strukturisomere handelt, immer der Verb. mit normaler Kette im Vergleich zu ihren Isomeren mit Seitenketten, und bei den Stellungsisomeren der aromatischen Reihe der Paraverb. Dagegen sieht man, daß den Verb., die verschiedenen homologen Reihen angehören, und besonders bei verschiedener chemischer Wrkg., auch wenn sie eine gleichlautende Formel und gleiches Molekulargewicht haben und aus



Atomen derselben Elemente bestehen, verschiedene Werte der Entropieänderung entsprechen. Danach scheint es, als ob man im Raume statt der chemischen Moleküle eher die Atome als Individuen betrachten müßte, und als ob das numerische Verhältnis der Atome von verschiedener Art in der Einheit des Raumes und ihre Gruppierungsweise die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper beeinflussen. Es wird der Vorgang des Schmelzens betrachtet. Die Schmelztemp. wird nach LINDEMANN für alle festen Körper durch die Bedingung charakterisiert, daß bei ihr die Amplituden der Oszillationen der Atome um ihre Gleichgewichtslage von derselben Größenordnung wie die mittlere Entfernung der Atome werden. Daraus geht hervor, daß bei den homologen Verb. das numerische Verhältnis verschiedenartiger Atome einen Einfluß ausübt, so daß, wenn das Verhältnis der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome zunimmt, die Temp., bei welcher sich die von LINDEMANN gestellte Bedingung erfüllt, erhöht wird. Dadurch nimmt die Schmelzwärme ab, und es entsteht die Entropieänderung. Bei den Körpern indessen, die der Struktur oder der Stellung nach Isomere sind und derselben homologen Reihe angehören, beeinflußt die Art der Gruppierung der Atome die Temp. und die Schmelzwärme; dagegen ist die Änderung der Entropie davon unabhängig. Die gefundenen Beziehungen und das Ergebnis, daß die Werte der Entropieänderung beim Schmelzen und beim Verdampfen für jede homologe Reihe in bestimmte Grenzen gefaßt werden, können als Hilfsmittel dienen, um das relative Molekulargewicht einer Verb. festzustellen, und um sie einzuordnen. (Gazz. chim. ital. 46. II. 310—34. 20/12. [Oktober] 1916. Palermo.)

ВЫК.

Bessie M. Brown und S. F. Acree, *Über die Reaktionen von Ionen und Molekülen von Säuren, Basen und Salzen: die Reaktion von Methyljodid mit Natrium-, Kalium- und Lithiumäthylat bei 0°.* (24. Mitteilung über Katalyse.) (Teil 23 vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 91. 607; C. 1916. II. 563.) Die Reindarstellung und Analyse von Methyljodid ist beschrieben, der Kp. lag bei 42,35°, es sind nicht über 0,05% Unreinigkeiten vorhanden. Die verwendeten Apparate und Bäder für die bei 0° ausgeführten Arbeiten sind aus dem Original ersichtlich. Die Verhältnisse einer ganzen Reihe von Rkk. zwischen Methyljodid und Na-, K-, bzw. Li-Äthylat bei 0° sind untersucht. Die Konzentration der Äthylate variiert zwischen  $\frac{1}{1}$ -n. und  $\frac{1}{12}$ -n. Werden die Geschwindigkeiten  $K_N$  und die Ionisation  $\alpha$  für die verschiedenen Konzentrationen jedes Äthylats in der Gleichung  $K_N = K_i \alpha + K_m (1 - \alpha)$  eingesetzt, so resultieren gute Resultate für  $K_i$  und  $K_m$ . Die Aktivität  $K_i$  einheitlicher Konzentrationen des Äthylations ist die gleiche für Na-, K- und Li-Äthylat und beträgt im Durchschnitt bei 0° etwa 0,0051. Da die Moleküle des Na-, K- und Li-Äthylats verschiedene Substanzen darstellen, variieren die Werte für  $K_m$  mit dem verwendeten Äthylat. Es sind erhalten für Na-Äthylat etwa 0,0030, für K-Äthylat etwa 0,0034 u. für Li-Äthylat etwa 0,0020. Da diese Lsgg. konzentriert und nicht ideal sind, werden die physikalischen Konstanten, wie die Viscosität,  $D$ ,  $DE$ ,  $n_D$ ,  $\alpha$ ,  $K_V$  usw., durch die verschiedenen vorhandenen Substanzen modifiziert, weshalb später Korrekturen der angegebenen Daten angebracht werden müssen. Nur auf diese Weise können endgültige Resultate erhalten werden, die von allen durch normale, bzw. unnormale Salze und Lösungseinflüsse hervorgerufenen Beeinflussungen frei sind. Nach den erhaltenen Resultaten scheinen die erwähnten Korrekturen so klein zu sein, daß die allgemeine Theorie der Aktivität der Ionen und Moleküle von SS., Basen und Salzen dadurch nicht beeinflusst wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2145—56. Oktober [28/7.] 1916. JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab. Juni 1913.)

STEINHORST.

Rasik Lal Datta und Nihar Ranjan Chatterjee, *Halogenisierung.* Teil XIV. *Die Bromierung von Kohlenwasserstoffen mittels Brom und Salpetersäure.* (Teil XIII



vgl. S. 819.) Ein Gemisch von  $\text{HBr}$  (47%ig) +  $\text{HNO}_3$  (D. 1,35) ergibt bei der Einw. auf *Benzol* unter Erwärmen *Brombenzol* (Kp. 153—154°) in 80%ig. Ausbeute. — Läßt man ein Gemisch von Brom +  $\text{HNO}_3$  (konz.) kurze Zeit auf Bzl. einwirken, so entsteht ebenfalls *Brombenzol*, bei längerer Einwirkungsdauer wird in der Hauptsache *p-Dibrombenzol* (schöne Platten vom F. 87°) gebildet. — *Toluol* gibt bei kurzer Dauer der Einw. *o-Bromtoluol* (Kp. 180°) und *3,4-Dibromtoluol* (Kp. 240—241°) und bei längerer Einw. *Pentabromtoluol* (F. 280°). — *o-Xylol* ergibt bei kurzer Einw. *Monobrom-o-xylol* (Kp. 214—215°), bei längerer Einw. *Tetrabrom-o-xylol* (F. 250—256°), daneben wenig *o-Toluylsäure* (F. 101°) und *p-Toluylsäure* (F. 180°). — *m-Xylol* ergibt bei kurzer Einw. *Monobrom-m-xylol* (Kp. 205°) und *Dibrom-m-xylol* (F. 68°), bei längerer Einw. *Tetrabrom-m-xylol* (F. 241°). — *p-Xylol* ergibt bei kurzer Einw. *Monobrom-p-xylol* (Kp. 199—200°) u. *2,5-(s.)-Dibrom-m-xylol* (F. 75°), bei längerer Einw. *Tetrabrom-p-xylol* und *p-Toluylsäure*. — *Mesitylen* ergibt in der Kälte *Monobrommesitylen* (Kp. 230—233°), in der Wärme oder bei verlängerter Einw. *Tribrommesitylen* (F. 222—223°). — *Äthylbenzol* ergibt bei kurzer Einw. ein Gemisch von *o-* und *p-Bromäthylbenzol*, bei verlängerter Einw. entsteht ein kompliziertes Gemisch, welches nicht getrennt werden konnte. Weitere Unters. dieser Art sind im Gange. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2545—52. November [19/9.] 1916. Calcutta. Presidency College, Chem. Lab.)

STEINHORST.

**E. Barbet**, *Die physikalischen Konstanten alkoholischer Flüssigkeiten*. Eine Unters. über die richtige Verwendung der Tafeln der physikalischen Konstanten von *Alkohol-Wassergemischen* in fl. und dampfförmigem Zustande bei einem Drucke von 760 mm Hg haben Vf. zu der Erkenntnis geführt, daß sich diese Tafeln auf ungenügende experimentelle Grundlagen stützen, sowohl hinsichtlich der spezifischen als auch der latenten Wärmen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 43—49. Juli-Aug. [9/7.\*] 1914.)

RÜHLE.

**J. J. L. Zwikker**, *Die Abscheidung der Sterine aus Fetten*. Beim Versetzen einer *LiCl*-Lsg. in Pyridin mit einer solchen von *Cholesterin* in Py. bildet sich eine aus je 1 Mol. *Cholesterin* und *LiCl* bestehende Doppelverb.; nadelförmige Prismen; F. 140° (unscharf); zers. sich beim Kochen mit W. Aus einer Öllsg. wird das *Cholesterin* durch *LiCl* in Pyridin quantitativ abgeschieden; der Nd. läßt sich nach Zusatz von PAe. leicht filtrieren. Durch diese Ergebnisse erfährt die Hypothese von WINDAUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 238; C. 1909. I. 536), daß die Sterine in den Staponin-Steroiden etc. als Krystallalkohol fungieren, eine Stütze. Die *Digitoninmethode* von KLOSTERMANN bietet nach Ansicht des Vfs. gegenüber der alten Methode von BÖMER keine Vorteile. (Pharmaceutisch Weekblad 54. 101 bis 102. 3/2. 1917.)

SCHÖNFELD.

**Robert Kremann**, *Über das „weinschwefelsaure Weinöl“*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 27. 1265; C. 1907. I. 702). Das sogen. „weinschwefelsaure Weinöl“ besteht, wie bereits von anderen Autoren gezeigt, hauptsächlich aus Diäthylsulfat mit geringen Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Beim Schütteln mit w. W. wird das Diäthylsulfat zu Äthylschwefelsäure verseift, wobei die Kohlenwasserstoffe als sogen. „Weinöl“ (D. 0,921; Kp. 280°; mittleres Mol.-Gew.  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ ) ungel. zurückbleiben; das „Weinöl“ setzt beim Stehen noch einen krystallinischen Stoff (D. 0,980; F. 100°; Kp. 260°) ab, dessen Zus. ebenfalls der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  entspricht. Nach kinetischen Verss. bei 44 und 34° hat die *Verseifungsgeschwindigkeit des Diäthylsulfats* im „weinschwefelsauren Weinöl“ in neutraler, alkal. und saurer Lsg. zu Anfang der Rk. etwa den halben Wert wie bei reinem Diäthylsulfat; sie steigt mit steigender Reaktionszeit an, um schließlich



den bei reinem Diäthylsulfat beobachteten Wert zu erreichen. Vf. schließt aus diesem Verhalten, daß die Alkylene in dem „weinschwefelsauren Weinöl“ nicht als solche, sondern in Form einer Verb. mit Diäthylsulfat enthalten sind. Bei der Verseifung von Diäthylsulfat, dem geringe Mengen m-Xylol zugesetzt waren, ist eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nicht zu beobachten. (Monatshefte f. Chem. 38. 53—62. 17/2. 1917. [9/11.\* 1916]. Graz. Chem. Inst.) GROSCHUFF.

Gerhard Grüttner und Erich Krause, *Bleitetraalkyle mit sekundären Alkoholradikalen und ihr Verhalten gegen Halogen.* (VII. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.) (Vgl. S. 629.) Bleitetraalkyle mit 1 oder 2 sek. Alkoholradikalen wurden durch Umsetzung von Alkylbleimono-, bzw. -dihalogeniden mit sek. Alkylmagnesiumhalogeniden erhalten. Tetra-sek.-propylblei wurde aus  $PbCl_2$  mit sek. Propylmagnesiumchlorid dargestellt. Die mit einer Ausbeute von ca. 90% erhaltenen Bleitetraalkyle mit sek. Alkoholradikalen sind farblose, stark lichtbrechende Fll. von schwachem Geruch; sie sind auch in ganz reinem Zustande nicht völlig luftbeständig. Bei Einw. von Br bei  $-75^\circ$  auf Tetra-sek.-propylblei, bzw. Diäthyl-di-sek.-propylblei werden 2 sek. Propylgruppen abgespalten. Bei der Bromierung der Bleitetraalkyle mit einem sek. Radikal wird stets die sek. und eine der prim. Gruppen gleichzeitig abgespalten. Gesetzmäßigkeit für die Abspaltung der sek. Gruppen wurde nicht festgestellt.

Experimentelles. *Tetra-sek.-propylblei*,  $Pb(C_2H_5)_4$ , aus der Mg-Verb. aus sek. Propylchlorid in absol. Ä. mit überschüss.  $PbCl_2$ , Zers. der äth. Lsg. nach 10-stdg. Kochen mit W. etc.; erstarrt beim Abkühlen zu Krystallen vom F.  $-53,5^\circ$  (korr.);  $Kp_{14}$   $120,0^\circ$  (unkorr.);  $Kp_{17}$   $133,8^\circ$ ;  $D_{14}^{20}$  vac. 1,4578;  $n_{H\alpha} = 1,52102$ ;  $n_D = 1,52600$ ;  $n_{H\beta} = 1,53938$ ;  $n_{H\gamma} = 1,5110$  bei  $12^\circ$ . Bei der Bromierung der Verb. bei  $-75^\circ$  in äth. Lsg. bildete sich *Di-sek.-propylbleidibromid* (vgl. TAFEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 334; C. 1911. I. 802). Durch Umsetzung von Di-sek.-propylbleidibromid mit sek. Propylmagnesiumchlorid gelangt man ebenfalls zu *Tetra-sek.-propylblei*. — *Trimethyl-sek.-propylblei*,  $(CH_3)_3Pb(C_2H_5)$ , aus 0,2 Mol. Trimethylbleibromid und 0,4 Mol. Isopropylmagnesiumchlorid;  $Kp_{60}$   $75^\circ$  (unkorr.);  $Kp_{75}$   $80^\circ$ ;  $D_{20}^{30}$  vac. 1,7403;  $n_{H\alpha} = 1,5042$ ;  $n_D = 1,5095$ ;  $n_{H\beta} = 1,5223$ ;  $n_{H\gamma} = 1,5335$  bei  $20,0^\circ$ . — *Dimethyläthyl-sek.-propylblei*,  $(CH_3)_2(C_2H_5)Pb(C_2H_5)$ , aus 0,2 Mol. Dimethyläthylbleibromid und 0,4 Mol. sek. Propylmagnesiumbromid;  $Kp_{13}$   $61,2^\circ$  (unkorr.);  $D_{20}^{30}$  vac. 1,6968;  $n_{H\alpha} = 1,50812$ ;  $n_D = 1,51327$ ;  $n_{H\beta} = 1,52614$ ;  $n_{H\gamma} = 1,53731$  bei  $20,6^\circ$ ;  $n_D^{21,3} = 1,5129$ ;  $n_F - n_C = 0,01801$ . — Die Reindarst. von *Trimethyl-sek.-butylblei* aus Trimethylbleibromid u. sek.-Butylmagnesiumbromid gelang nicht, da es sich nicht von der gleichzeitig entstehenden Di-sek.-butylverb. trennen ließ, doch kann die nach zweimaliger Dest. erhaltene Fraktion vom  $Kp_{13}$   $56-61^\circ$  zur Darst. von *Dimethyl-sek.-butylisoamylblei* (s. unten) verwendet werden. — *Dimethyläthyl-sek.-butylblei*,  $(CH_3)_2(C_2H_5)Pb(C_4H_9)$ , aus 0,2 Mol. Dimethyläthylbleibromid und 0,5 Mol. sek.-Butylmagnesiumbromid;  $Kp_{14}$   $75^\circ$  (unkorr.);  $D_{21}$  vac. 1,6322;  $n_D^{21} = 1,5140$ ;  $n_F - n_C = 0,01711$ . — *Dimethyläthyl-sek.-amylblei*,  $(CH_3)_2(C_2H_5)Pb \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ , aus 0,2 Mol. Dimethyläthylbleibromid und 0,5 Mol. Amylmagnesiumbromid;  $Kp_{15}$   $90^\circ$  (unkorr.);  $D_{20}$  vac. 1,5669;  $n_{H\alpha} = 1,50676$ ;  $n_D = 1,51139$ ;  $n_{H\beta} = 1,52341$ ;  $n_{H\gamma} = 1,53401$  bei  $20,0^\circ$ . — *Triäthyl-sek.-propylblei*,  $(C_2H_5)_3Pb(C_2H_5)$ , aus 0,2 Mol. Triäthylbleibromid und 0,4 Mol. Isopropylmagnesiumchlorid;  $Kp_{18}$   $90^\circ$  (unkorr.);  $D_{20}$  vac. 1,5812;  $n_{H\alpha} = 1,5131$ ;  $n_D = 1,5181$ ;  $n_F - n_C = 0,01773$ ;  $n_G - n_C = 0,02884$  bei  $20,0^\circ$ . — *Triäthyl-sek.-butylblei*,  $(C_2H_5)_3 \cdot Pb(C_4H_9)$ , aus 0,2 Mol. Triäthylbleibromid u. 0,4 Mol. sek.-Butylmagnesiumbromid;  $Kp_{18}$   $103^\circ$  (unkorr.);  $D_{15}$  vac. 1,5360;  $n_D^{20} = 1,5195$ ;  $n_F - n_C = 0,01703$ ;  $n_{H\alpha} = 1,51600$ ;  $n_D = 1,52088$ ;  $n_{H\beta} = 1,53310$ ;  $n_{H\gamma} = 1,54390$  bei  $15^\circ$ . — *Diäthyl-n-propyl-sek.-propylblei*,  $(C_2H_5)_2Pb(C_2H_7)$ , aus 0,2 Mol. Diäthyl-n-propylbleibromid und



0,4 Mol. sek.-Propylmagnesiumchlorid; Kp.<sub>17</sub> 107° (unkorr.); D.<sup>22,1</sup> vac. 1,5336; n<sub>H<sub>a</sub></sub> = 1,51047; n<sub>D</sub> = 1,51524; n<sub>H<sub>β</sub></sub> = 1,52766; n<sub>H<sub>γ</sub></sub> = 1,53842 bei 22,1°. — *Diäthyl-di-sec.-propylblei*, aus 0,2 Mol. Diäthylbleidichlorid und 0,8 Mol. Isopropylmagnesiumchlorid; Kp.<sub>14</sub> 95,5° (unkorr.); D.<sup>15,9</sup> vac. 1,5358; n<sub>H<sub>a</sub></sub> = 1,51375; n<sub>D</sub> = 1,51870; n<sub>H<sub>β</sub></sub> = 1,53129; n<sub>H<sub>γ</sub></sub> = 1,54245 bei 15,9°. — *Diäthyl-n-propyl-sec.-butylblei*, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)Pb(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), aus 0,2 Mol. Diäthylpropylbleibromid und 0,5 Mol. sek.-Butylmagnesiumbromid; Kp.<sub>14,5</sub> 115,5° (unkorr.); D.<sup>20,1</sup> vac. 1,4962; n<sub>H<sub>a</sub></sub> = 1,51235; n<sub>D</sub> = 1,51698; n<sub>H<sub>β</sub></sub> = 1,52896; n<sub>H<sub>γ</sub></sub> = 1,53939 bei 20,1°. — *Triäthyl-sec.-amylblei*, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Pb·CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, aus 0,2 Mol. Triäthylbleibromid u. 0,5 Mol. Amyl-2-magnesiumbromid; Kp.<sub>17</sub> 121,0° (unkorr.); D.<sup>21,0</sup> vac. 1,4906; n<sub>H<sub>a</sub></sub> = 1,51065; n<sub>D</sub> = 1,51537; n<sub>H<sub>β</sub></sub> = 1,52717; n<sub>H<sub>γ</sub></sub> = 1,53712 bei 21,0°. — *Dimethyl-sec.-butyl-i-amylblei*, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pb(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), B. durch Bromieren von *Trimethyl-sec.-butylblei* (Kp.<sub>13</sub> 56 bis 61°, s. oben) in Ä. bei -75° bis zum Beständigbleiben der Bromfarbe u. Umsetzen mit C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>MgCl; Kp.<sub>14</sub> 111,5—112,5° (unkorr.); D.<sup>22</sup> vac. 1,4709; n<sub>H<sub>a</sub></sub> = 1,50125; n<sub>D</sub> = 1,50571; n<sub>H<sub>β</sub></sub> = 1,51686; n<sub>H<sub>γ</sub></sub> = 1,52675 bei 22,0°. — *Diäthyl-n-propyl-sec.-amylblei*, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)Pb·CH(CH<sub>3</sub>)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, aus 0,2 Mol. Diäthylpropylbleibromid und 0,5 Mol. Amyl-2-magnesiumbromid; Kp.<sub>13</sub> 121° (unkorr.); D.<sup>19,4</sup> vac. 1,4554; n<sub>H<sub>a</sub></sub> = 1,50948; n<sub>D</sub> = 1,51393; n<sub>H<sub>β</sub></sub> = 1,52551; n<sub>H<sub>γ</sub></sub> = 1,53571 bei 19,4°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 574—80. 21/4. [24/2.] Anorgan. Lab. Techn. Hochschule. Berlin.)

SCHÖNFELD.

**Anton Skrabal**, *Zur Kenntnis der Folgereaktionen. Nr. 2. Die Kinetik der Verseifung des Oxalsäuremethylesters.* (Forts. von Monatshefte f. Chemie 37. 137; C. 1916. I. 1108.) Vf. maß die Geschwindigkeit der alkalischen und sauren Verseifung des Dimethyloxalats, der Methyloxalsäure und des Kaliummethyloxalats in wss. Lsg. Das Kaliummethyloxalat (in W. sl., in Methylalkohol swl. Nadeln) stellte Vf. durch partielle Verseifung des Neutralesters mit methylalkohol. Kali nach dem von MITSCHEBLICH beim Kaliumäthylloxalat angewendeten Verf. dar. Die alkal. Verseifung des Neutralesters verläuft nach den zwei Stufen mit so verschiedener Geschwindigkeit, daß die Berechnung nach dem Schema für einstufige Rkk. erfolgen konnte; in Laugenlsg. ist die Verseifungsgeschwindigkeit des Neutralesters nach der ersten Stufe unmeßbar rasch (Größenordnung der Geschwindigkeitskonstante  $k_1 = 10^6$ ), der Estersäure eben noch meßbar ( $k_2 = 100$ ); die Messungen wurden mit Hilfe von Puffersalzlsgg. (NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), durchgeführt, deren Reservealkalität von derselben Größenordnung wie der zu verseifende Ester war. Die saure Verseifungsgeschwindigkeit des Neutralesters u. der Estersäure ist von der gewöhnlichen Größenordnung:  $k_1 = 0,0116$  und  $k_2 = 0,0058$ . Die saure Verseifung ist also nach der ersten Stufe doppelt so rasch als nach der zweiten, die alkal. nach der ersten 10000 mal so rasch als nach der zweiten; die Verseifung ist nach der ersten Stufe in alkal. Lsg. hundertmillionenmal, nach der zweiten Stufe 20000 mal rascher als in saurer. — Da die Estersäure u. der Neutralester nicht mit Ca-Salz fällbar sind, kann die Oxalsäure durch Fällen mit Ca-Salz getrennt und titrimetrisch mit KMnO<sub>4</sub> bestimmt werden. Ferner läßt sich Oxalsäure mit NH<sub>3</sub> u. Alizarin (sowie Hämatin) als Indicator als zweibasische S. titrieren; ebenso läßt sich Ammoniak neben Oxalsäure (mit HCl, bezw. Baryt) alkalimetrisch bestimmen. Da die alkal. Verseifung nach der ersten Stufe sehr rasch erfolgt, läßt sich Dimethyloxalat mit Alkali (Baryt, NaOH) und Phenolphthalein wie eine einbasische S. titrieren. (Monatshefte f. Chemie 38. 29—52. 17/2. 1917. [12/10.\* 1916]. Graz. Chem. Inst. d. Univ.)

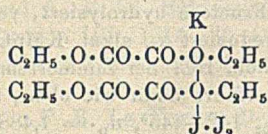
GROSCHUFF.

**Anton Skrabal**, *Das Schmelzdiagramm des Systems Dimethyloxalat-Wasser.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. untersuchte das System Dimethyloxalat-Wasser nach der thermischen Analyse. Dimethyloxalat (F. 53,5°) und W. zeigen im fl. Zustande eine



Mischungslücke von 16–94% Ester bei 48°. Eutektikum [W. + Ester] bei –0,5% und 4% Ester. (Monatshefte f. Chemie 38. 25–28. 17/2. 1917. [22/10.\* 1916]. Graz. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

A. Skrabal, *Notiz über eine Verbindung des Oxalsäureäthylesters mit Trijodkalium*. Durch Versetzen einer frisch bereiteten wss. Lsg. von Diäthylmalat mit einer Lsg. von Jod in Jodkalium oder durch Überschichten des Esters mit einer solchen Lsg. u. Absaugen u. Auswaschen der gebildeten Krystalle mit wenig k. W.

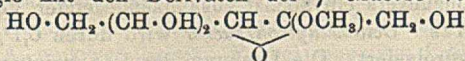


erhält man eine *Additionsverb. des Oxalsäureäthylesters mit Trijodkalium* der Formel  $\text{KJ}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  oder  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{J}_3\text{K}$ , der die nebenstehende Strukturformel eine Oxoniumverb. beigelegt wird. Sie wurde in Krystallen erhalten, die je nach ihrer Größe verschiedene Färbung von Goldgelb bis Dunkelblau u.

Polychromismus zeigen. Sie haben das chemische Verhalten eines Perjodids, indem sie sich an der Luft langsam unter Abgabe von Jod zersetzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 581–82. 21/4. [16/2.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

H. Pellet, *Darstellung der Glutaminsäure und des Betains aus Melasseentzuckerungsabfallaugen*. (Übersetzt vom Vf. aus dem Spanischen). Es werden die von ANDRÉLÍK (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 39. 387; C. 1915. II. 265) angegebenen Verf. besprochen. (La Industria azucarera hispano-americana 1915. 15/10.; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 33. 184–85. Jan.-Febr.-März 1916.) RÜHLE.

James Colquhoun Irvine und George Robertson, *Nachweis der Existenz einer neuen Form der Fructose. Eine reaktionsfähige Form des Methylfructosids*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 107. 524; C. 1915. II. 266.) Die große Reaktionsfähigkeit der  $\gamma$ -Glucose macht es sehr wahrscheinlich, daß diese Glucoseform, trotz ihrer vielleicht nur vorübergehenden Existenz, für Naturvorgänge von größerer Bedeutung ist als die beiden beständigen Formen. Zur Prüfung der Frage, ob nicht auch andere Hexosen in entsprechenden  $\gamma$ -Formen erhalten werden können, bietet sich Fructose als geeigneter Stoff dar, da Rohrzucker (vgl. folgendes Ref.) und andere Abkömmlinge durch sehr große Hydrolysierbarkeit ausgezeichnet sind. Die einfachste Lösung des Problems liegt in der Best. der Zahl der aus Fructose zu erhaltenden Methylfructoside. Bei der Wiederholung der Verss. von PURDIE u. PAUL (Journ. Chem. Soc. London 91. 289; C. 1907. I. 1250) wurden nun zwar deren optische Ergebnisse als richtig befunden, bei der Isolierung des Prod. wurde indessen, selbst beim Arbeiten mit sogenanntem acetonefreien Methylalkohol, Methylfructosidmonoacetone erhalten. Diese leichte B. des Acetonderivats und die starke reduzierende Wrkg. auf  $\text{KMnO}_4$  stimmen mit den wichtigsten Eigenschaften der Derivate der  $\gamma$ -Glucose überein. Verwendet man wirklich acetonefreien Methylalkohol, so bleibt die anfängliche Abnahme der Linksdrehung fort; es wäre also ein Methylfructosid zu erwarten, das stärker links dreht als Fructose, und das Derivat der gewöhnlichen Fructose ist. Dieses Methylfructosid ist inzwischen von HUDSON (S. 409) auf anderem Wege erhalten worden; es würde bei der Kondensation von Fructose mit Methylalkohol nicht mit anwesendem Acetone reagieren und somit am Ende der Rk. als Methylfructosid isoliert werden. Diese Ergebnisse machen es sehr wahrscheinlich, daß Fructose außer in der gewöhnlichen Form noch in einer sehr reaktionsfähigen,  $\text{KMnO}_4$  reduzierenden Form existiert, deren Methylglucosid in Analogie mit den Derivaten der  $\gamma$ -Glucose vorläufig die Formel:



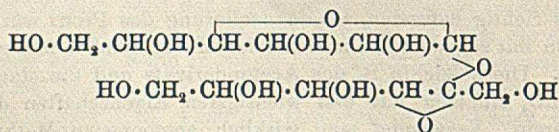


gegeben werden kann. Von beiden Formen gibt es wahrscheinlich  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikationen.

Experimentelles. Eine Lsg. von 15 g Fructose in Methylalkohol (mit 5% Aceton) wird mit methylalkoh. HCl versetzt, so daß ein Gesamtvolumen von 135 cem mit 0,5% HCl erhalten wird; man läßt bei 15° stehen bis zum Minimum der Linksdrehung (4 Stdn.); nach Zusatz von  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und Filtrieren dampft man unter vermindertem Druck ein u. zieht den Rückstand mit neutralem Essigester aus; hierbei löst sich etwa 1 g *Methylfructosidmonoaceton*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , sehr zäher Sirup,  $K_{p_{0,14}} 135^\circ$ , wird beim Erwärmen mit sehr verd. S. zu Fructose hydrolysiert, verhält sich gegen FEHLINGSche Lsg. wie ein Glucosid, reduziert k., alkal.  $\text{KMnO}_4$ . Läßt man 35 g Fructose in 315 cem 0,5%ig. methylalkoh. HCl bei Zimmertemp. bis zum Aufhören der Drehungsänderung stehen und verfährt dann wie oben, so erhält man ein reines Produkt,  $K_{p_{0,14}} 170^\circ$ ,  $K_{p_{0,05-0,02}} 142-145^\circ$ ,  $n_D = 1,4882$ ,  $[\alpha]_D^{20} = -85,3^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{50} = -90,3^\circ$  ( $c = 2,625$  in W.). (Journ. Chem. Soc. London 1916. 1305-14. Dez. [13/11.] 1916. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvador and St. Leonard. Chem. Unters. Lab.)

FRANZ.

Walter Norman Haworth und James Law, *Die Konstitution der Disaccharide*. Teil I. *Die Struktur des Rohrzuckers*. Unter den Disacchariden nimmt der Rohrzucker wegen seiner leichten Hydrolysierbarkeit eine besondere Stellung ein. Die Gewinnung des Octamethylrohrzuckers (Journ. Chem. Soc. London 107. 8; C. 1915. I. 881) bietet nun Gelegenheit zu einer genaueren Unters. der Hydrolyse, wobei zunächst gefunden wurde, daß Tetramethylglucose (PURDIE, IRVINE, Journ. Chem. Soc. London 87. 1028; C. 1905. II. 759) ein echtes Spaltungsprodukt des Octamethylrohrzuckers ist. Ferner zeigte sich, daß die Hydrolyse zum Unterschied von der des Rohrzuckers keine Inversion ist, da die Drehung nur von  $[\alpha]_D = +66,7$  auf  $+57,0^\circ$  abnimmt, während bei B. von gleichen Mengen Tetramethylglucose und Tetramethylfructose  $-18^\circ$  erhalten werden müßte. Es liegt nun nahe, zu vermuten, daß bei der Hydrolyse Derivate von  $\gamma$ -Glucose oder -Fructose entstehen (vgl. vorsteh. Ref.). Der erstere Fall ist ausgeschlossen, da Tetramethyl- $\gamma$ -glucose links dreht, so daß bei gleichzeitiger B. von Tetramethylfructose ein stark linksdrehendes Gemisch entstehen müßte; außerdem hat die isolierte Tetramethylglucose zweifellos die normale  $\gamma$ -oxydische Struktur. Das Auffinden von Derivaten der  $\gamma$ -Fructose (vgl. vorsteh. Ref.) behebt aber die Schwierigkeit der Annahme einer  $\gamma$ -Fructose. Legt man die auch von IRVINE und ROBERTSON vorgeschlagene, allerdings



noch nicht bewiesene Formel der  $\gamma$ -Fructose zugrunde, so ergibt sich für Rohrzucker die nebenstehende Formel. Eine

Stütze für die äthylenoxydische Bindung liegt darin, daß die aus den Hydrolysenprodd. isolierte Tetramethylfructose ebenso wie Äthylenoxyd k.  $\text{KMnO}_4$  reduziert. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man Fructose 1 Stde. in saurer Lsg. stehen läßt, neutralisiert u. mit  $\text{KMnO}_4$  versetzt, während nur im W. gel. Fructose gegen  $\text{KMnO}_4$  sehr beständig ist. Bei der Hydrolyse des Rohrzuckers entstehen also  $\gamma$ -oxydische Glucose und  $\alpha$ -oxydische Fructose, die wahrscheinlich zum Teil in  $\alpha$ -oxydische Glucose und  $\gamma$ -oxydische Fructose umgewandelt werden; da aber alle vier Stoffe Gleichgewichte zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen bilden, so ergibt sich, daß die Inversion des Rohrzuckers ein höchst zusammengesetzter Vorgang ist.

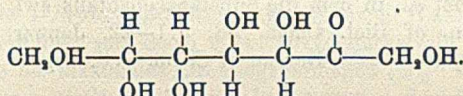
Experimentelles. *Octamethylrohrzucker* wird durch 0,1%ig. HCl bei 50 bis 60° in 6-9 Stdn. hydrolysiert. Die Drehung der Lsg. zeigt während der Hydro-



lyse mannigfache Schwankungen, die wohl durch verschieden schnelle Mutarotationen der Prodd. hervorgerufen werden. Nach Beendigung der Hydrolyse gibt man  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  hinzu, filtriert, dampft bei  $50-60^\circ$  ein, nimmt den Rückstand mit  $\text{A.}$  auf, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$ , dampft ein und fraktioniert unter 1 mm Druck. Bei  $\text{Kp.}_{0,9}$   $118-128^\circ$  geht eine  $\text{KMnO}_4$  reduzierende *Tetramethylfructose*, die rechts dreht, und die wahrscheinlich mit dem nichtkrystallisierenden Prod. von PURDIE und PAUL (Journ. Chem. Soc. London 91. 294; C. 1907. I. 1250) identisch ist; die Fraktion  $\text{Kp.}_{1,1}$   $138-150^\circ$  ist *Tetramethylglucose*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , Nadeln aus  $\text{PAe.}$  und  $\text{A.}$ , F.  $88-89^\circ$ ,  $[\alpha]_D = 95,6^\circ \rightarrow 83,7^\circ$  ( $p = 1$  in  $\text{W.}$ ). (Journ. Chem. Soc. London 109. 1314-25. Dez. [13/11.] 1916. St. Andrews Univ. The United College of St. Salvator and St. Leonard.)

FRANZ.

F. B. La Forge, *D-Mannoketoheptose, ein neuer Zucker aus der Avocado*. Aus dem wss. Extrakt der Avocadobirne, der Frucht von *Persea gratissima*, läßt sich ein krystallinischer, nicht vergärbbarer Zucker darstellen, neben dem schon bekannten Heptylalkohol Persit. Die Analyse, sowohl in reiner Form als in Form der Derivate, sowie die B. von Persit bei der Reduktion zeigen, daß es sich um eine Heptose handelt, die auf Grund des Vergleiches mit den bekannten Gliedern dieser Reihe sich als *d-Mannoketoheptose* von folgender Konfiguration erweist:



Daneben enthält die Frucht noch einen Gummi, der bei der Hydrolyse Arabinose liefert.

Experimentelles. Darstellung. Der eingeengte und durch Filtration von Protein befreite wässrige Extrakt wird mit dem vierfachen Volumen  $\text{A.}$  versetzt und vom ausgefällten Gummi durch Filtration befreit. Nach erneutem Einengen im Vakuum und Zusatz von absolutem  $\text{A.}$  bis zur bleibenden Trübung krystallisiert beim 12-stündigen Stehen im Eisschrank der Persit aus. Das bis zum Sirup eingeengte Filtrat kann durch Behandeln mit *p*-Bromphenylhydrazin u. Zersetzen des Hydrazons mittels Benzaldehyds leicht zu reinem Zucker verarbeitet werden. Hat man erst Krystalle davon, so geht man bequemer so vor, daß der Sirup mit dem gleichen Vol.  $\text{Eg.}$  vermischt und mit einigen Krystallen geimpft wird, worauf beim 3-4-tägigen Stehen im Exsiccator die  $\text{M.}$  krystallisiert. Die abgesaugten, mit  $\text{Eg.}$  schließlich mit  $\text{A.}$  ausgewaschenen Krystalle können durch Lösen in sehr wenig  $\text{W.}$  und Zufügen von absol.  $\text{A.}$  umkrystallisiert werden. Sie bilden beim langsamen Krystallisieren große 6-seitige Prismen, F.  $152^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = +29,37^\circ$  (0,5083 g in  $\text{W.}$  gel. zu 5,5243 g). In einer zweiten Best. wurde gefunden:  $[\alpha]_D^{20} = +28,97^\circ$  (0,5069 g in  $\text{W.}$  gel. zu 5,5013 g). Mutarotation wurde nicht beobachtet. Der Zucker wird durch Hefe nicht vergoren.

*p*-Bromphenylhydrazon. 16 g des rohen Sirups werden in 8 ccm  $\text{W.}$  gel. und mit 12 g *p*-Bromphenylhydrazin in 125 ccm absol.  $\text{A.}$  wenige Minuten erwärmt, dann 24 Stdn. stehen gelassen. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel im Vakuum wird der Rückstand mit etwa 2 Vol. k.  $\text{W.}$  vermischt, wobei sofort Krystallisation des Hydrazons eintritt. Nach Auswaschen mit  $\text{W.}$  und mit  $\text{A.}$  umkrystallisieren, zunächst aus tunlichst wenig  $\text{h. W.}$ , dann aus ebensowenig  $\text{A.}$ , endlich aus absol.  $\text{A.}$  Dünne, schwach gelbliche Krystallplättchen, F.  $179^\circ$ . Das Bromphenylhydrazon läßt sich mittels Benzaldehyd leicht spalten u. liefert dabei die theoretische Menge des reinen Zuckers. — *Phenyllosazon*. Wird in der üblichen Weise dargestellt u. aus verd.  $\text{A.}$  umkrystallisiert. F., bei schnellem Erhitzen,  $200^\circ$ , genau wie



gleichzeitig untersuchtes Osazon von Mannoaldoheptose. 0,1 g in 5 cem Pyridin-alkohol gel., geben mit Na-Licht in 5 cm-Rohr eine Drehung von  $+0,74^\circ$  sofort,  $+0,35^\circ$  nach 24 Stdn. Unter denselben Bedingungen gibt das Osazon von Manno-aldheptose  $+0,78$  und  $0,48^\circ$ . — Brom wirkt auf den Zucker, selbst nach mehrtägigem Stehen, nicht ein.

Die Reduktion mittels Na-Amalgam liefert zwei Heptylalkohole: *d*-Persit vom F.  $188^\circ$  und  $[\alpha]_D^{20} = +4,53^\circ$  (0,5069 g in W. zu 5,6062 g gel.), der beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid das typische Heptacetat, F.  $119^\circ$ , gibt; daneben einen ebenfalls krystallinischen Heptit, der nach Umkrystallisieren aus  $95\%$ ig. A. und Sublimation im hohen Vakuum bei  $149-155^\circ$  schmolz, gleichzeitig mit einer Probe von *d*- $\beta$ -Mannoheptit.  $[\alpha]_D^{20} = +2,55^\circ$  (0,5174 g in W. zu 5,4987 g gel.). — Zum Zweck der Konfigurationsbest. und des Vergleiches wurden noch folgende Verbb. dargestellt:

*d*-Galaheptose-Osazon. In der üblichen Weise aus der nach FISCHER (LIEBIGS Ann. 258. 139) dargestellten Heptose. Krystallisiert aus Methylalkohol in langen Nadeln, F.  $216^\circ$  ( $222^\circ$  korr.), 0,1 g in 10 cem Pyridinalkohol gelöst im 10 cm-Rohr und bei D-Licht drehen  $+0,60^\circ$ , nach 48 Stunden  $+0,40^\circ$ . — *p*-Bromphenylhydrazon der Mannoaldoheptose. Beim Erwärmen der Konstituenten in alkoh. Lsg. und Stehenlassen bei Zimmertemp. in quantitativer Ausbeute. In Wasser swl. Aus viel A., in dem die Substanz ebenfalls swl. ist, umkrystallisiert, F.  $207-208^\circ$ . (Journ. of Biol. Chem. 28. 511—22. Januar 1917. [31/11. 1916.] Washington. Carbohydrate Lab., Bureau of Chem. U. S. Dep. of Agricult.) RIESSER.

F. E. Wright, *Krystallographische und optische Eigenschaften der Mannoketoheptose und der Osazone von Mannoketoheptose und Mannoaldoheptose*. Exakte krystallographische Beschreibung der in vorstehend referierter Arbeit von LA FORGE (vorsteh. Ref.) dargestellten Krystalle von *Mannoketoheptose* u. der auch krystallographisch identischen *Osazone* dieser Ketose u. der *Mannoaldohexose*. Die Einzeldaten müssen im Original nachgesehen werden. (Journ. of Biol. Chem. 28. 523 bis 526. Januar 1917. [30/11. 1916.] Washington. Geophysical Lab.) RIESSER.

Alfred Stock und Hugo Stoltzenberg, *Über die Darstellung des Kohlenoxyds aus Malonsäure und Phosphorperoxyd*. Die Darst. des  $C_3O_2$  aus Malonsäure und  $P_2O_5$  (vgl. DIELS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3426; C. 1909. II. 1671) läßt sich verbessern, wenn man das  $C_3O_2$  der Einw. des  $P_2O_5$  möglichst rasch entzieht und sich bei der Isolierung des  $C_3O_2$  aus dem  $C_3O_2$ - $CO_2$ -Gemisch der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 154; C. 1914. I. 767) empfohlenen Tensionsmessung bedient. Bisher führte man die schlechte Ausbeute an  $C_3O_2$  auf das Überwiegen der Rk.  $C_3H_4O_4 \rightarrow CH_3 \cdot COOH + CO_2$  zurück. Versuche ergaben, daß große Mengen  $C_3O_2$  verloren gehen, weil sich dieses in Berührung mit  $P_2O_5$  zum roten Polymeren kondensiert. Über die zur Darst. des  $C_3O_2$  verwendete *Apparatur*, die auch zur Darst., Isolierung und Aufbewahrung anderer Gase geeignet ist, vgl. im Original. —  $C_3O_2$ : F.  $-111,3^\circ$ ; Tensionen:

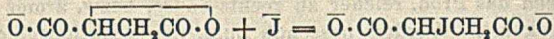
$-100^\circ$	$-93,5^\circ$	$-81,2^\circ$	$-74,5^\circ$	$-69,7^\circ$	$-64^\circ$	$-59,7^\circ$	$-53,7^\circ$
0,1	0,15	0,4	0,8	1,15	1,80	2,5	3,35 cm
$-49,0^\circ$	$-44,6^\circ$	$-38,7^\circ$	$-35,0^\circ$	$-28,5^\circ$	$-25,0^\circ$	$-20,5^\circ$	$-16,4^\circ$
5,0	6,2	8,9	11	16	19	23	28 cm
$-13,0^\circ$	$-8,5^\circ$	$-5,4^\circ$	$-2,5^\circ$	$0^\circ$	$2,4^\circ$	$4,4^\circ$	$6,0^\circ$
33	41	47	53	59	65	70	75 cm.

Die Polymerisation des  $C_3O_2$ -Gases zu den wasserlöslichen Kondensationsprodd.



ist autokatalytischer Natur. Sie bleibt bei Zimmertemp. oft tagelang aus, geht aber, einmal eingeleitet, in 24 Stdn. zu Ende. Reines  $C_3O_2$  hinterläßt keinen Gasrest. Licht hat keinen deutlichen Einfluß. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist von der Beschaffenheit der Gefäßoberfläche abhängig. Unter vermindertem Druck oder mit  $CO_2$  verd., ist  $C_3O_2$  viel beständiger.  $P_2O_5$  beschleunigt die Polymerisation außerordentlich. Mit auf Glaswolle verteiltem  $P_2O_5$  in Berührung gebrachtes  $C_3O_2$  verschwand sofort unter Wärmeentw. und Rotfärbung des  $P_2O_5$ .  $C_3O_2$  ist ll. in  $CS_2$  und Xylol. 34 cem  $C_3O_2$  wurden über Hg von 0,8 cem  $CS_2$  bei 24° gänzlich absorbiert; einige Zehntel cem Xylol nahmen 16 cem Gas auf. Mit W. liefert  $C_3O_2$  quantitativ *Malonsäure*. Reines  $C_3O_2$  wird von wenigen Tropfen Wasser in 1 Stde. völlig absorbiert. Bei Mischungen mit anderen Gasen, z. B.  $CO_2$ , ist die Rk. in 24 Stdn. beendet; sie eignet sich daher zur genauen *Best. des  $C_3O_2$* : Das Gas wird in einen großen, mit Manometer versehenen Kolben von bekanntem Vol. gebracht; man liest Druck und Temp. ab, gibt einige cem W. zu und bestimmt täglich die Menge des noch vorhandenen Gases, bis sich diese nicht mehr verkleinert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 498—502. 21/4. [21/2.] Kaiser WILHELM-SCHÖNFELD.)

Bror Holmberg, *Stereochemische Studien*. II. *Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Salze der Halogenbernsteinsäuren*. (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 88. 590; C. 1914. I. 642.) Die *l*-Brombernsteinsäure wurde nach WALDEN aus Asparaginsäure in Bromwasserstofflg. mit Brom u. Stickoxyd dargestellt. Nach Umkrystallisieren aus W. wurde als maximales Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{17} = -76,5^\circ$  (für 0,6 g in Essigester zu 10 cem) erhalten. Die von JOHANSSON u. dem Vf. früher gemachten Bestst. der *Lactonisierungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure* wurden durch einige neue Messungen vervollständigt. Auch werden alle bisher ausgeführten Bestst. tabellarisch zusammengestellt. — Die durch Fällen mit Bzl. aus Essigesterlg. gereinigte *l*-Chlorbernsteinsäure zeigte  $[\alpha]_D^{16} = -55,7^\circ$  (für 0,65 g in Essigester zu 10 cem). Auch von dieser S. wurde die *Lactonisierungsgeschwindigkeit* bestimmt. — Die *l*-Jodbernsteinsäure wurde aus *d*-Lactonäpfelsäure (früher *d*-Äpfellactonsäure genannt) und Kaliumjodid dargestellt u. zeigte, durch Fällung mit Bzl. aus Essigesterlg. und teilweise Eindunstung der Lsg. umkrystallisiert,  $[\alpha]_D^{15} = -81,3^\circ$  (für 0,85 g in Essigester zu 10 cem). — *Inaktive Jodbernsteinsäure* (welche zu den kinetischen Verss. verwendet wurde) wurde aus *l*-Brombernsteinsäure u. Natriumjodid in Acetonlg. erhalten u. aus Essigester + Bzl. krystallisiert. Genaue Bestst. der *Lactonisierungsgeschwindigkeit* dieser S. konnten nicht ausgeführt werden, aber verschiedene qualitative Beobachtungen scheinen zu zeigen, daß diese Geschwindigkeit hier größer als bei der Brombernsteinsäure ist, aber auch, daß sie in hohem Grade von dem gebildeten Jodid gehemmt wird, weil sich die inverse Rk.:



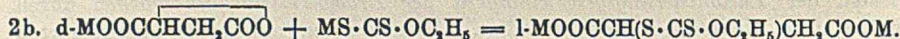
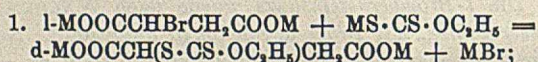
auch mit beträchtlicher Geschwindigkeit abspielt.

*Kinetische Versuche über die Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Salze halogensubstituierter Bernsteinsäuren*. Verss. mit Bromsuccinaten haben gezeigt, daß die *Xanthogenbernsteinsäure* auf zwei Wegen gebildet wird, nämlich teils durch (bimolekulare u. langsame) direkte Substitution des Broms gegen den Xanthogenrest u. teils durch (schnelle) Addition von Xanthogenat an primär (monomolekular und langsam) gebildetes lactonäpfelsaures Salz, wobei die direkte Substitution in weit höherem Grade als die Lactonisierung von anwesenden Metallionen beschleunigt wird. Bei den Chlor- und Jodbernsteinsäuren wurden analoge Verhältnisse gefunden, aber mit den Unterschieden, daß bei jener S. sich die direkte Substitution weniger u. bei dieser S. mehr als bei der Brombernsteinsäure geltend



macht. Bei der Jodbernsteinsäure hemmt das gebildete Jodid auch in verd. Lsgg. die B. der Xanthogenbernsteinsäure aus der Lactonäpfelsäure merkbar, wodurch wenigstens zum Teil erklärt wird, daß die Bruttogeschwindigkeit der Umsetzung bei der Einw. von Kaliumxanthogenat auf Jodsuccinate kleiner als bei der Einw. auf Bromsuccinate ist.

*Stereochemische Versuche.* Die Ergebnisse der kinetischen Verss. machten eine Revision und Vervollständigung der früheren Verss. über die *Einw. von Kaliumxanthogenat auf die Lactonäpfelsäure* notwendig. Es hat sich dabei gezeigt, daß sich das Xanthogenat zu der d-Lactonäpfelsäure sowohl in stark wie in schwach sauren und in schwach alkal. Lsgg. addiert, wobei eine fast das maximale Drehungsvermögen zeigende linksdrehende Xanthogenbernsteinsäure entsteht. In schwach saurer Lsg. ist die Addition praktisch quantitativ, aber in stark saurer Lsg. wird die Ausbeute schlechter wegen Ausfällung u. Zers. der Xanthogensäure, und in alkal. Lsg. wird sie durch Verseifung der Lactonäpfelsäure beeinträchtigt. Da also die Addition von Xanthogenat an die primär gebildete Lactonäpfelsäure l-Xanthogenbernsteinsäure bildet, so muß die direkte Substitution für das Entstehen der d-Xanthogenbernsteinsäure verantwortlich gemacht werden, und es erscheint somit nicht mehr notwendig, der Kationkatalyse eine besondere stereochemische Wrkg. zuzuschreiben, sondern die Verhältnisse lassen sich, z. B. bei der l-Brombernsteinsäure, durch das nachstehende Schema verbildlichen:



Von diesen Rkk. muß 1., da sie bimolekular ist, mit um so größerer Geschwindigkeit verlaufen, je größer die Konzentrationen der reagierenden Stoffe sind, und außerdem wird sie von anwesenden Metallionen beschleunigt. Die Rk. 2a. wird nur unbedeutend von Metallionen katalysiert, so daß ihre Geschwindigkeit fast unabhängig von den Konzentrationen der brombernsteinsäuren u. anderer Salze ist, wobei jedoch zu bemerken ist, daß Haloidsalze durch Umkehrung der Rk. eine Herabsetzung der Lactonisierungsgeschwindigkeit bewirken. Rk. 2b. endlich geht so schnell vor sich, daß sie auch in stark verd. Lsgg. als fast momentan betrachtet werden kann.

Aus dem angeführten Schema kann man mehrere Schlußfolgerungen ableiten betreffs des *optischen Charakters der unter verschiedenen Bedingungen gebildeten Xanthogenbernsteinsäuren*, denn alle Faktoren, welche die Rk. 1. begünstigen oder 2a. hemmen, müssen das Prod. reicher an rechts-Säure, bezw. ärmer an links-Säure machen und umgekehrt. Werden passende Zuss. der Reaktionsgemische gewählt, so sollte es also möglich sein, rechtsdrehende statt linksdrehende (aber natürlich immer mehr oder weniger racemische) Xanthogenbernsteinsäure durch folgende Abänderungen der Versuchsbedingungen zu erhalten: Verkleinerung der Verdünnung (weniger W.), Vergrößerung der Xanthogenatkonzentration, Vergrößerung des totalen Salzgehaltes der Lsg., Verwendung von Salzen zweiwertiger (also Rk. 1. stärker katalysierender) Metalle statt einwertiger, Vergrößerung der Bromidkonzentration.

Es wurden noch einige Verss. angestellt, um die Anwendung des obigen Schemas noch schlagender zu beweisen und gleichzeitig in drastischer Weise die Notwendigkeit zu zeigen, bei Verss. über die *Waldensche Umkehrung* unter möglichst wohldefinierten Verhältnissen zu arbeiten.



In einem bestimmten Vers. muß die Rk. 1. sich am meisten am Anfang geltend machen, weil da die Konzentrationen der reagierenden Stoffe am größten sind. Die während der ersten Zeitmomente entstandene Xanthogenbernsteinsäure muß also am stärksten rechtsdrehend sein. In einem Vers. mit Kaliumxanthogenat und l-brombernsteinsaurem Strontium krystallisierte das xanthogenbernsteinsaure Strontium wegen seiner Schwerlöslichkeit fast ebenso schnell aus, wie es gebildet wurde. Es wurde nach passenden Zeiten abgesaugt, und nach Iolierung der Xanthogenbernsteinsäure aus den verschiedenen Salzfraktionen zeigte es sich, daß die zuerst entstandene Säure rechtsdrehend war, aber das Drehungsvermögen der nächsten Fraktion war kleiner, und die folgenden Fraktionen zeigten immer stärkere Linksdrehung.

Die l-Chlor- u. l-Jodbernsteinsäuren gaben ähnliche Resultate wie die l-Brombernsteinsäure. Kinetisch hatte es sich indes herausgestellt, daß die Rk. 1. im Vergleich zu 2a. unter sonst gleichen Verhältnissen am langsamsten bei der Chlor- und am schnellsten bei der Jodbernsteinsäure verläuft. Und in Übereinstimmung hiermit wurde aus der l-Jodbernsteinsäure rechtsdrehende Xanthogenbernsteinsäure bei einer Konzentration erhalten, welche bei der l-Brombernsteinsäure ein schwach und bei der l-Chlorbernsteinsäure ein stärker linksdrehendes Prod. gab. Hierdurch u. gemäß der Umkehrung der Rk. 2a. wird es auch erklärt, daß, wenn man von l-Brombernsteinsäure ausgeht, anwesendes Jodid mehr als Bromid u. dieses mehr als Chlorid die B. der d-Xanthogenbernsteinsäure begünstigt, was auch angestellte Verss. gezeigt haben.

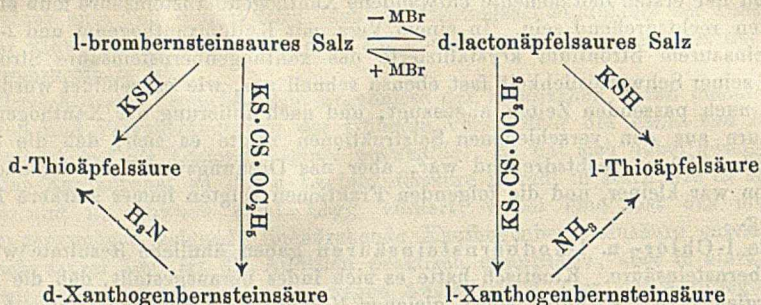
Diese Verss. wurden entweder bei Zimmertemp. oder, wenn nur kleine Differenzen zu erwarten waren, bei  $+25^{\circ}$  ausgeführt. Der Vollständigkeit wegen wurden auch einige Verss. bei verschiedenen Temp. gemacht. Es zeigte sich hierbei, daß die Temp. einen unerwartet großen Einfluß auf die stereochemische Zus. der entstehenden Xanthogenbernsteinsäure ausüben kann. Denn eine in bezug auf l-brombernsteinsaures Kalium u. Kaliumxanthogenat 0,65-molare Lsg. gab bei  $0^{\circ}$  eine Xanthogenbernsteinsäure von  $[\alpha]_D = +30,6^{\circ}$ , bei  $11-12^{\circ}$  eine solche von  $[\alpha]_D = +8,3^{\circ}$ , bei  $25^{\circ}$  eine solche von  $[\alpha]_D = -13,8^{\circ}$  und bei  $40^{\circ}$  eine solche von  $[\alpha]_D = -40,1^{\circ}$ . Wie groß auch dieser Einfluß der Temp. erscheinen mag, so hat doch eine Überschlagsrechnung gezeigt, daß die beobachtete Wrkg. nur ziemlich wenig verschiedenen Temperaturkoeffizienten der Rkk. 1. u. 2a. entspricht, denn es genügt, daß die Geschwindigkeitskonstante der Rk. 1. verdoppelt wird durch eine Temperatursteigerung (von 15 bis auf  $25^{\circ}$ ), welche eine Verdreifachung der Konstante von Rk. 2a. verursacht.

Es wurde auch ein Vergleich zwischen der Einwirkung von Kaliumxanthogenat und von Kaliumsulfhydrat auf l-brombernsteinsaures Kalium angestellt. Bei der Umsetzung mit KSH entsteht Thioäpfelsäure. Über die stereochemischen Verhältnisse bei dieser Reaktion vergl. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 6. 1. Das dort gegebene Schema ist völlig analog dem oben für die Umsetzung von Xanthogenat gegebenen. Doch ist das Reaktionsprod. unter sonst gleichen Bedingungen viel reicher an d-S. bei der Umsetzung mit Sulfhydrat, als mit Xanthogenat, was bedeuten muß, daß die Rk. 1. bei Sulfhydrat schneller als bei Xanthogenat verläuft, u. da 2a. in beiden Fällen identisch ist, muß also auch die Bruttogeschwindigkeit der Umsetzung am größten bei der Einw. von KSH sein. Messungen bei  $25^{\circ}$  mit 0,33-molaren Lsgg. von l-bernsteinsaurem Kalium und Kaliumsulfhydrat, bzw. Kaliumxanthogenat ergaben dies in der Tat, und die entstandene Thioäpfelsäure war schwach rechtsdrehend und bestand aus 53% d- und 47% l-Säure. Die Xanthogenbernsteinsäure aber war linksdrehend und zeigte die Zus. 19% d- und 81% l-Säure.

Da die aktiven Xanthogenbernsteinsäuren von Ammoniak in Thioäpfelsäuren



derselben Drehungsrichtung gespalten werden, so ergibt sich zusammenfassend das folgende:



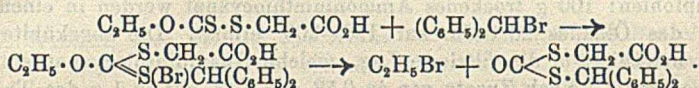
Da die Zers. mit Ammoniak nicht bei dem  $\alpha$ -C-Atom eingreift, ist kein Konfigurationswechsel bei der Überführung von Xanthogenbernsteinsäuren in Thioäpfelsäuren zu befürchten. Von den übrigen Rkk. scheint es berechtigt, anzunehmen, daß Bromid, Sulphydrat und Xanthogenat sich sterisch übereinstimmend gegen die Lactonäpfelsäure betätigen, so daß also der l-Brombernsteinsäure dieselbe Konfiguration wie den linksdrehenden Mercapto- u. Xanthogenbernsteinsäuren zugeschrieben wird. Hieraus folgt dann, daß Umstellung bei der direkten Substitution des Broms der Brombernsteinsäure durch Sulphydryl- oder Xanthogenatrest passiert, also bei den bimolekularen Rkk. 1. und aus den mit den l-Chlor- u. l-Jodbernsteinsäuren gemachten Verss. folgt, daß die Verhältnisse bei diesen SS. ähnlich sind. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 6. Nr. 8. 56 SS. 5/6. [Febr./8/3.\*] 1916. Techn. Hochschule Stockholm.) BLOCH.

**R. Haller, Über kolloide Ferriferrocyanide.** Wss. Lsgg. von Ferrisalz u. Ferricyankalium und anderen Ferricyanodoppelsalzen geben eine braungefärbte Lsg., in der überwiegend ein Ferriferrocyanid, und zwar in kolloider Form enthalten ist. Mischt man ein  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Sol mit einer wss.  $\text{H}_2\text{FeCy}_6$ -Lsg., so flockt das  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sofort aus, nach u. nach bildet sich besonders beim Schütteln ebenfalls eine braune Lsg. von Ferriferrocyanid. Dieses läßt sich leicht durch unvollständige Reduktion des extraradikalen Ferrirestes, sowie des Ferricyanrestes mit Natriumhydrosulfit zu einem ebenfalls in kolloider Lsg. vorhandenen Gemisch von Berliner- u. Turnbullsblau überführen. Weitergehende Reduktion führt zu kolloidem Berlinerweiß. Durch Reduktion mit  $\text{SO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  bildet sich nur Turnbullsblau. Das aus verd. Lsg. entstehende Ferriferrocyanid scheint eine andere Zus. als das aus konz. Lsgg. gebildete zu besitzen. Aus den wss. Lsgg. scheidet sich nach u. nach Berlinergrün (nach älteren Verss. ebenfalls ein Ferriferrocyanid) als dunkelgrüner kristallinischer Nd. ab. Aus alkohol. Lsgg. von Ferrichlorid und Lithiumferricyanid scheidet sich beim Mischen nach kurzer Zeit, schneller auf Zusatz von Ä., das Ferriferrocyanid als brauner, gallertartiger, strukturloser Nd. ab, der sich nach und nach erst oliv, dann blau färbt infolge Übergang in Turnbullsblau. — Ähnliche Resultate wurden mit anderen analogen Salzen erhalten. So gab  $\text{FeCl}_3$  mit  $\text{K}_2\text{CrCy}_6$  eine bräunliche,  $\text{CuCl}_2$  mit  $\text{K}_2\text{FeCy}_6$  eine grünliche kolloide Lsg. — Abweichend davon gaben die komplexen Cyanide des Co, Ni, Cu, Ag Ndd.:  $\text{K}_2\text{CoCy}_6$  mit  $\text{FeCl}_3$  blaßbraun, mit  $\text{CoCl}_2$  blaßrosa;  $\text{K}_2\text{NiCy}_4$  mit  $\text{FeCl}_3$  gelb, mit  $\text{NiSO}_4$  grünlich;  $\text{K}_4\text{Cu}_2\text{Cy}_6$  mit  $\text{FeCl}_3$  schwärzlich, mit  $\text{CuSO}_4$  braunschwarz;  $\text{KAgCy}_2$  mit  $\text{FeCl}_3$  gelbbraun, mit  $\text{AgNO}_3$  weißlich. Während ein Tropfen Ferricyankaliumlsg. mit einer erwärmten Lsg. von Natriumchlorat u. Anilinchlorhydrat einen Nd. von Anilinschwarz bildet, gibt  $\text{K}_2\text{CrCy}_6$



unter denselben Bedingungen nur eine dunkelbraune Färbung; die komplexen Cyanide des Co, Ni, Cu, Ag reagieren überhaupt nicht. (Kolloid-Zeitschrift 20. 76—81. Febr. 1917. [28/11. 1916.] Großenhain.) GROSCHUFF.

**Einar Billmann und Johanne Bjerrum**, *Untersuchungen über die Cyansäuregruppe*. Die Vff. haben den Zustand der Cyanursäureester in Dampfform, die gleichzeitige B. von Cyansäureestern und Isocyanursäureestern bei der Einw. von Alkyljodiden auf Silbercyanat, sowie die Rk. zwischen Urethanen und  $P_2O_5$  untersucht. — Cyanursäure wird bekanntlich bei der Überführung in Dampfform zu Cyansäure depolymerisiert. Eine Depolymerisation scheint auch bei Alkylecyanuraten möglich zu sein. Indes zeigt eine Dampfdichtebest. des *Trimethylcyanurats* nach dem Verf. von V. MEYER unter Benutzung von Benzophenon (Kp. 307°) als Heizfl., daß diese Verb. unter den von den Vff. eingehaltenen Bedingungen keine meßbare Spaltung erfährt. — Die Alkylecyanurate werden durch Einw. von Cyanurechlorid auf Na-Alkoholate dargestellt. Sie können auch aus Ag-Cyanurat u. Alkyljodiden erhalten werden. Bei Verwendung von überschüssigem Alkyljodid u. bei starkem Erhitzen entstehen neben den Alkylecyanuraten erhebliche Mengen Alkylisocyanurat. Nach BILLMANN (LIEBIGS Ann. 364. 314; C. 1909. I. 1150) tritt bei der Einw. von Alkylhalogenverb. auf Xanthogensäurederivate eine Rk. ein, die als eine Anlagerung von Halogenalkyl und darauffolgende Abspaltung von Halogenalkyl gedeutet werden muß. So verläuft die Rk. zwischen Diphenylmethylbromid u. Xanthogenatessigsäure in folgender Weise:



Die Vff. haben versucht, Isocyanurate durch Einw. von Alkylhalogenverb. auf Alkylecyanurate zu gewinnen; eine solche Umsetzung würde das Entstehen von Isocyanuraten neben Cyanuraten erklären und kann analog der Einw. von Alkylhalogenverb. auf Xanthogenderivate interpretiert werden. Trimethylcyanurat wird beim Erhitzen mit  $CH_3J$  in Trimethylisocyanurat umgewandelt. Dagegen läßt sich weder Trimethylcyanurat durch  $C_6H_5J$  in Triäthylisocyanurat, noch Triäthylcyanurat durch  $CH_3J$  in Trimethylisocyanurat überführen. Verss. mit Bromessigsäure u.  $\beta$ -Jodpropionsäure als Halogenverb. gaben keine Reaktionsprodd., deren Formel aus den Analysen abgeleitet werden konnte. Dagegen läßt sich das Trimethylcyanurat durch Erhitzen mit Benzylbromid in das Tribenzylisocyanurat umwandeln, das auch durch Einw. von Benzylbromid auf Tribenzylecyanurat gewonnen wird. Demnach können Alkylecyanurate durch Einw. von Alkylhalogenverb. in Alkylisocyanurate übergehen, indem das Alkyl der Halogenverb. am Stickstoff im Isocyanurat gebunden, und das am Sauerstoff des Cyanurats haftende Alkyl verdrängt wird. Die Rk. ist als eine Anlagerung von Halogenalkyl am Stickstoff des Cyanurats und eine darauffolgende Vereinigung und Abspaltung des Halogens und des an Sauerstoff gebundenen Alkyls zu deuten. — *Trimethylisocyanurat* entsteht beim Erhitzen von Trimethylcyanurat mit  $CH_3J$  im Rohr auf 100°. Die Umlagerung ist annähernd vollständig. — *Tribenzylisocyanurat*,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N : CO)_3$ . Beim Kochen von Trimethylcyanurat mit Benzylbromid oder beim Erhitzen von Tribenzylecyanurat mit Benzylbromid im Rohr auf 150—200°. Schm. bei 157°, wie LETTS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5. 93) fand, während HANTZSCH und BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1009; C. 1905. I. 1093) 165° angeben. — *Tribenzylcyanurat*,  $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CN)_3$ . Aus Natriumbenzylat in Benzylalkohol mittels Cyanurechlorid. Kristalle aus absol. A.; F. 102—103°. Die in BEILSTEINS Handbuch als Tribenzylcyanurat aufgeführte Verb. ist Tribenzylisocyanurat. — Bei der Einw. von  $P_2O_5$



auf Äthylurethan entsteht *allophansaures Äthyl*, das auf diese Weise leicht dargestellt werden kann. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:



Der A. verbindet sich mit dem Phosphorpentoxyd zu einem Ester. — *Allophansaures Äthyl*,  $C_4H_8O_3N_2$ . Aus Äthylurethan und  $P_2O_5$  auf dem Wasserbade. Krystalle aus W., F. 192—193°. — *Allophansaures Methyl*. Aus carbaminsaurem Methyl und  $P_2O_5$  auf dem Wasserbade. Krystalle aus W., F. 216—218° (Zers.). — CONRAD u. SALOMON erhielten bei der Einw. von  $P_2O_5$  auf Thiolurethan,  $C_2H_5 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$ , unter Wasserabspaltung Äthylrhodanid. Die Vf. untersuchten das Verhalten des Xanthogenamids gegen  $P_2O_5$  in der Erwartung, auf diese Weise das *dithioallophansäure Äthyl*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ , in glatter Rk. zu erhalten. Dies ist jedoch nicht der Fall. Der gesuchte Ester entsteht nur in geringer Menge; daneben wird *Äthylrhodanid* gebildet. Die Entstehung dieser Verb. setzt eine Umlagerung des Xanthogenamids in *Thiolurethan* voraus; sie erfolgt, wie das V. von Thiolurethan unter den Reaktionsprodd. zeigt, tatsächlich unter den von den Vf. eingehaltenen Versuchsbedingungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 503—10. 21/4. [3/2.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Smith Sharpe, *Die präparative Darstellung von Guanidin*. Gegenüber dem von LEVENE und SENIOR (S. 325) empfohlenen Verf. zur Gewinnung größerer Mengen von *Guanidinsulfat* wird die Darst. des Carbonats nach folgender Vorschrift empfohlen: 100 g trockenes Ammoniumthiocyanat werden in einem Kolben mit Hilfe des Ölbadens 20 Stdn. auf 190—200° erhitzt. Die abgekühlte M. wird mit h. W. extrahiert u. die filtrierte Lsg., welche Guanidinthiocyanat enthält, zur Trockne gedampft. Nach Zusatz von je 0,58 g  $K_2CO_3$  auf je 1 g des Thiocyanats und Lösen in W. wird erneut eingedampft und nunmehr das Kaliumthiocyanat durch Extraktion mittels 90%ig. A. von dem in A. unl. Guanidincarbonat getrennt. Das rohe Carbonat kann schließlich noch durch Lösen in W. und Zusatz von A. umkrystallisiert werden. Ausbeute 15—20 g reines Guanidincarbonat aus 100 g Ammoniumthiocyanat. (Journ. of Biol. Chem. 28. 399—401. Januar 1917. [14/10. 1916.] Dep. of Physiol. Univ. of Glasgow.) RIESSER.

E. J. Hoffman, *Die Nitrierung von Toluol*. Die Verss. waren angestellt worden aus Anlaß der Vermutung, daß Toluol, gewonnen bei der Herst. von Wassergas, infolge seines Gehaltes an aliphatischen KW-stoffen, die nach den üblichen Reinigungsverf. nicht entfernt werden können, ungeeignet zur Herst. von *Trinitrotoluol* sei. Es zeigte sich indes, daß das Wassergastoluol, das Vf. zur Verfügung stand, KW-stoffe nur in zu vernachlässigender Menge enthielt. Ein Destillationsvers. mit Wassergastoluol (352,4 g), 2 Tage über  $CaCl_2$  getrocknet, ergab:

Temp., korrig.	Gew. des Destillats in g	Temp., korrig.	Gew. des Destillats in g
100 —107,6	4,0	109,4—109,8	75,1
107,6—108,4	6,7	109,8—110,1	125,3
108,4—109,4	30,2	110,1	102,8

Zwei Proben des über  $CaCl_2$  getrockneten Toluols ergaben  $D_{20}^{20}$  0,8658 und 0,8660, die bei 110,1° übergende Fraktion zeigte  $D_{20}^{20}$  0,8657. Der Gefrierpunkt des getrockneten Toluols wurde in Gasolin, das mittels fl. Luft gekühlt wurde, bestimmt zu  $-91^\circ$  (unkorr.), die feste M. schmolz fast völlig bei  $-50^\circ$ . Die Dimethylsulfat- und die Sulfurierungsprobe fielen negativ aus. Das verwendete Toluol besaß also einen hohen Reinheitsgrad; die gesamten Verunreinigungen betragen annähernd 1%. Vf. bespricht zunächst die bisherigen Verf. zur Darst. von



Trinitrotoluol und gibt selbst ein Verf. dafür an. Danach läßt man zunächst zur Herst. von Mononitrotoluol ein Gemisch zweier Teile  $H_2SO_4$  (1,84) und eines Teiles  $HNO_3$  (1,42) auf das Toluol bei 20–30° einwirken; von der  $HNO_3$  müssen 50% mehr, als theoretisch erforderlich wären, vorhanden sein. (Auf 50 g Toluol 73,38 g  $HNO_3$ .) Nach dem Stehen über Nacht wird die überflüssige S. von den aus Mono- u. Dinitrotoluol bestehenden Nitrierungsprodd. getrennt. Zur weiteren Nitrierung verwendet man zunächst ein gleiche Gewichtsteile  $H_2SO_4$  (1,84) und  $HNO_3$  (1,5) enthaltendes Säuregemisch;  $HNO_3$  muß in gleichem Überschuß, wie vorher angegeben, zugegen sein (auf 50 g ursprüngliches Toluol 54,58 g  $HNO_3$ ). Das rohe Mononitrotoluol wird in  $H_2SO_4$  (1,84) gel. (das Gewicht der S. soll dem Gewichte des erforderlichen Säuregemisches gleich sein), auf 50° erwärmt und allmählich (innerhalb wenigstens einer Stunde) das Säuregemisch hinzugefügt; die Temp. soll dabei 100° nicht übersteigen. Dann kühlt man auf 90° ab und fügt ein dem Gewicht des dann zuzusetzenden Säuregemisches gleiches Gewicht 15%ig. Oleums hinzu. Nun fügt man allmählich (wenigstens innerhalb 2 Stunden) ein Gemisch gleicher Teile  $HNO_3$  (1,5) u. 15%ig. Oleums hinzu; die Menge der  $HNO_3$  soll das Doppelte der zur Überführung des Dinitrotoluols in Trinitrotoluol erforderlichen S. betragen (auf 50 g ursprüngliches Toluol 72,78 g  $HNO_3$ ). Die Temp. soll dabei nicht über 115° steigen. Nach wenigstens 18-stünd. Stehen ist das Trinitrotoluol als fester Kuchen von dem Säuregemisch abzuheben. Die Reinigung erfolgt in bekannter Art u. Weise. (Chemical Engineer and Manufacturer 24. Nr. 5; Chem. News 115. 73–76. 16/2. 88–90. 23/2.) RÜHLE.

J. P. Wibaut, *Zur Bildung von Anilin aus Ammoniak und Benzol bei hohen Temperaturen und bei Anwesenheit von Kontaktsubstanzen*. Bei Nachprüfung der Verss. von R. MEYER und TANZEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3183; C. 1913. II. 1954) zur Darst. von *Anilin* durch Erhitzen von  $NH_3$  und Bzl. auf 550° erhielt Vf. keine Spur der Verb. Erst bei 700° konnten (im Porzellanrohr) Spuren Anilin nachgewiesen werden. In Ggw. von Schwermetallen bildete sich die Verb. bereits bei niedrigerer Temp. Es genügte, das Rohr mit Eisendrehspänen aufzufüllen, damit bei 550–570° eine sehr geringe Menge Anilin gebildet wird. Auch bei Anwendung von Ni und Cu war die Ausbeute an Anilin sehr gering. Das Reaktionsprod. aus  $NH_3$ -Gas und Bzl. bestand (nach Erhitzen ohne Ggw. von Metallen) aus einer gelblich gefärbten Fl. und öligen Tropfen; bisweilen erstarrte das Öl teilweise zu Nadeln. Die Fl. bestand in der Hauptmenge aus unverändertem Bzl. Die bei der Rk. gebildeten öligen Tropfen lieferten nach Krystallisation aus A. Nadeln vom F. 114–115°; die Krystalle waren N-frei. Nur bei einem bei 700° durchgeführten Versuch konnten Spuren Anilin nachgewiesen werden. Auch in Ggw. von Metallen blieb die Ausb. an Anilin sehr gering. Die Eisenkontaktmasse wurde hergestellt durch Reduktion von auf Asbest niedergeschlagenem  $Fe(OH)_3$  bei 350°; Ni durch Reduktion von NiO bei 400°, Cu aus CuO. Am besten wirkte Ni in Kombination mit Fe. Bei Ggw. von CuO werden schon bei 300–320° Spuren Anilin erhalten. Bei den Verss. mit Metallen stellte das Reaktionsprod. eine farblose Fl. dar; die oben beschriebene Verb. vom F. 114–115° oder die B. von öligen Nebenprod. wurde nicht beobachtet. Außer Anilin und Bzl. enthielt das Prod. geringe Mengen von nicht basischen, bis 230° sd. Substanzen. — Aus *Toluol* und  $NH_3$  werden bei 570–580° in Ggw. von Ni sehr geringe Mengen *Toluidin* gebildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 541–46. 21/4. [5/2.] Amsterdam.) SCHÖNFELD.

Hugo Kauffmann, *Über den Sättigungszustand von Chromophoren*. Erscheinungen der von LEY (vgl. S. 754) beschriebenen Art, wobei Ankettung eines Me-



thyls oder Phenyls an eine Äthylenbindung eine Verschiebung der Absorptionsbande im sichtbaren Spektralgebiet hervorrief, wurden auch vom Vf. beobachtet. Der Gedanke, die Absorptionsveränderung mit dem Sättigungszustand der Doppelbindung in Zusammenhang zu bringen, ist mit Vorsicht aufzunehmen. Aus Interess. des Vfs. ergibt sich, daß der ungesättigte Charakter, wenn er auch ein Faktor ist, der Atomgruppen zu Chromophoren macht, keineswegs den Grad der chromophoren Wirksamkeit bestimmt. Abgesehen von der Schwierigkeit, den Begriff der „Un- gesättigkeit“ genau zu formulieren, zeigt sich bei manchen Molekularverbb., deren Komponenten ungesättigt und farblos sind, z. B. der Verb. zwischen Anilin und Trinitrobenzol eine Farbvertiefung, obgleich das Gegenteil zu erwarten wäre. Des weiteren konnte keine regelmäßige Veränderung der Farbe mit der Steigerung der Sättigung der Äthylenbindung, die bei Anlagerung eines Radikals in der Reihen- folge: Phenyl, Carbäthoxyl, Cyan wächst, festgestellt werden. Bei den *o*-Nitro- styrolen bewirkt Ersatz eines H-Atoms des Radikals durch Phenyl oder Methyl Erblässen der Farbe. Beim *2,5-Dimethoxystilben* ruft dagegen Einführung von Carboxyl u. Cyan, die nach oben Gesagtem eine noch stärker auslöschende Wrkg. haben müßten, eine Farbvertiefung hervor. Auch beim *2,5-Dimethoxyzimtsäure- nitril* folgt die Farbaufhellung der Reihenfolge: Cyan, Carbäthoxyl, Phenyl. Die entstehenden Verb. besitzen zum Unterschied von anderen nahestehenden Verb. die besondere Eigenschaft, zwei Absorptionsbanden zu zeigen. Die Abschnürung hängt von der Zahl und Stellung der Methoxyle ab. Beim *p*-Dimethylaminobenzal- acetophenon hellt Anlagerung von Phenyl an die Äthylenbindung die Farbe auf, Einführung von Cyan ruft jedoch Farbvertiefung hervor. Beim *p*-Dimethylamino- zimtsäurenitril ist die Farbaufhellung dagegen: Cyan, Carbäthoxyl, Phenyl. Alle dargelegten Beispiele zeigen, daß nicht der Sättigungsgrad der Äthylenbindung über die Farbe und Absorption entscheidet, sondern daß Faktoren ganz anderer Art ausschlaggebend sind.

Experimenteller Teil. *2,5-Dimethoxy- $\omega$ -nitrostyrol*,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{NO}_2$ , erhalten durch tropfenweises Einrühren einer methylalkoh. Lsg. von KOH in eine möglichst konz., alkoh. Lsg. von *2,5-Dimethoxybenzaldehyd* und Nitromethan unter guter Kühlung, Verd. mit W. und Zugabe von HCl; orangerote, glänzende Nadeln vom F.  $118^\circ$  aus A., ll. in Chlf., Bzl. und Aceton, l. in A. und Ä., swl. in Lg.; fluoresciert hinter der Blauscheibe in festem Zustande stark orangerot, in Bzl. schwach grünlich und in Chlf. schwach orangerot. — *2,5-Dimethoxynitropropenylbenzol*,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{NO}_2$ , erhalten durch mehrwöchentliches Stehen eines Gemisches von *2,5-Dimethoxybenzaldehyd* und Nitroäthan mit wenig wasserfreiem Äthylamin; orangegelbe Nadeln vom F.  $75^\circ$  aus A.; zeigt ähnliche Löslichkeit wie die vorstehende Verb.; fluoresciert hinter der Blauscheibe stark orange, in Bzl. oder Pyridin schwach orangerot. — *2,5-Dimethoxynitrostilben*,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , erhalten durch einwöchentliches Stehen von *2,5-Dimethoxybenzaldehyd* mit Phenylnitromethan, absol. A., Methylaminchlorhydrat und Krystallsoda; orangegelbe Krystalle vom F.  $124^\circ$  aus A.; ll. in Pyridin und Chlf.; weniger l. in Bzl., A. u. Ä.; fluoresciert hinter der Blauscheibe gelb mit mäßiger Intensität, in Chlf. und Pyridin schwach orangerot. — *2,5-Dimethoxy- $\alpha$ -phenyl- zimtsäure*,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$ , erhalten durch 12-stünd. Erhitzen von *2,5-Dimethoxybenzaldehyd* mit phenylessigsäurem Na und Essigsäureanhydrid im Ölbad auf  $150\text{--}160^\circ$ , Extrahieren des beim Kochen des Kolbeninhaltes mit W. abgeschiedenen Prod. mit Sodalg. und Zugabe von HCl zur Sodalg.; blaß grünlichgelbe Krystalle vom F.  $192^\circ$  aus A., die hinter der Blauscheibe schwach gelb- grün fluorescieren. — *p*-Dimethylaminobenzaldehydesoxybenzoin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , erhalten durch 12-stünd. Erwärmen von Desoxybenzoin u. *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in Ggw. einiger Tropfen Piperidin auf dem Wasserbade



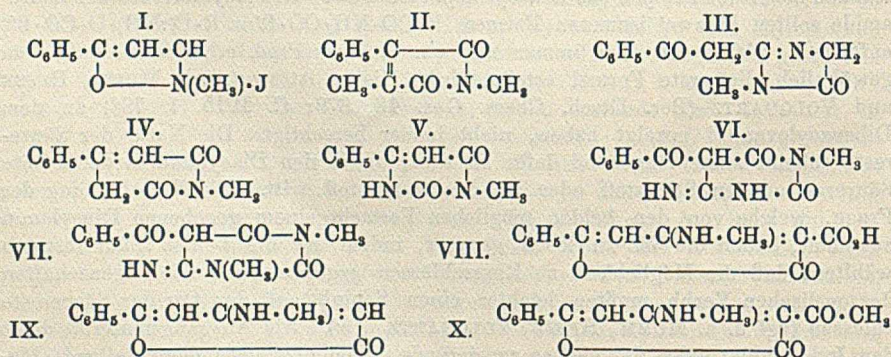
gelbe Nadeln vom F. 167° aus A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 630—37. 21/4. [19/2.].) FÖRSTER.

G. Aminow, *Krystallographische und optische Beobachtungen an einigen organischen Verbindungen. Acetophenon*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ . F. + 18°. Im Winter bei offenem Fenster gemessen. Monoklin prismatisch,  $a:b = 1,0428:1$ ,  $\beta = 111^\circ 10'$ . Tafelförmige Krystalle optische Achsenebene (010). — *Benzoylacetiminodithyläther*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{O} \end{matrix} \cdot C_2H_5$ . Aus A. rhombischbipyramidal, 1,2962:1:0,5902. Krystalle tafelförmig, nach (100) seltener nach (001) abgeplattet. Gute Spaltbarkeit nach (100). D. 1,206.  $\chi:\psi:\omega = 7,6420:5,8966:3,4802$ . Die optischen Konstanten sind, wie an Kurven und Tabellen gezeigt wird, nicht nur von der Wellenlänge des Lichtes, sondern auch von der Temp. stark abhängig. Starke Doppelbrechung. Zweimal wurde beobachtet, daß Individuen so miteinander verwachsen waren, daß sie (100) gemeinsam hatten, während die Domazone des einen Krystall parallel der Prismenzone des anderen war. — *Bromacetophenon*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Br$ . Für die Substanz wird eine andere Aufstellung gewählt als die von BERTRAM angegebene, um die Beziehung zum Iminoäther hervorzuheben (021) wird (011). 0,9713:1:0,4348. Tafeln. Optische Achsenebene (010). Optisch negativ. Starke Doppelbrechung. Gute Spaltbarkeit nach (100) und (010). D. 1,324.  $\chi:\psi:\omega = 6,2577:6,4427:2,8013$ . — *Chloracetophenon*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl$ . Wird FRIEDLÄNDERS Aufstellung geändert wie beim Bromacetophenon geschehen ist, so erhält man 0,9957:1:0,4270. D. 1,709.  $\chi:\psi:\omega = 6,3859:6,4134:2,7386$ . *Cyanacetophenon*.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cn$ . Von BERNTON nur in schlechten Krystallen (Prismen oder Tafeln) erhalten, wahrscheinlich monoklin. Optische Achsenebene (010). (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 6. Nr. 4. 15 S. [12/4. 1916.\*] Sep. v. Vf.) ETZOLD.

Andreas Knust und Otto Mumm, *Intramolekulare Umlagerungen und Ringschlüsse bei Abkömmlingen des Benzoylessigsäureamids*. Die Acylderivate der Säureamide sollten in zwei isomeren Formen,  $R \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot R'$  u.  $R \cdot C(:NH) \cdot O \cdot CO \cdot R'$ , auftreten. Bisher ist aber immer nur ein einziges Prod. erhalten worden, dem gewöhnlich die erste Formel erteilt wird. Hierzu ist man, wie MUMM, HESSE und VOLQUARTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 379; C. 1915. I. 786) an dem Dibenzoyloxanilid gezeigt haben, nicht immer berechtigt. Die Natur der Säurereste scheint ausschlaggebend dafür zu sein, ob in den Diacylaminen der zweite Säurerest an den Stickstoff oder an den Sauerstoff tritt. Die Entscheidung der Frage, welche von den beiden möglichen Formeln einem gegebenen Diacylamin zukommt, haben die Vf. zu lösen gesucht, indem sie die beiden Säurereste so wählten, daß die Möglichkeit zu Ringschlüssen gegeben war. Die Eigenschaften der cyclischen Verb. mußten leichter einen Schluß auf den Ort der Säurereste zulassen (vgl. u. a. MUMM, HESSE, VOLQUARTZ l. c.). Als Ausgangsmaterial dient das Jodmethylat (oder das ebenso reagierende, aber bequemer darzustellende Methylsulfatanlagerungsprod.) des  $\alpha$ -Phenylisoxazols, das stets, und zwar auch mit Salzen organischer SS. nicht als Isoxazolderivat (I), sondern als offenes Imidjodid von der Form  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CJ:N \cdot CH_3$  reagiert. Das Jodmethylat gibt mit brenztraubensaurem Natrium unter Wasseraustritt zwischen der Ketogruppe der Brenztraubensäure u. der Methylengruppe der Benzoylessigsäure das 4-Methyl-3-benzoylmaleinsäuremethylimid (II). Mit oxalsaurem Natrium erhielten bereits früher MUMM und BERGELL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3152; C. 1912. II. 2104) 3-Benzoyl-2-oxymaleinsäuremethylimid (N-Methyl- $\beta$ -benzoyltriketopyrrolidin). Bei der Umsetzung des Jodmethylats mit zimtsaurem Natrium bleibt der Ringschluß aus; es entsteht *Cinnamylbenzoylacetylmethylamin*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH:CH$ .



$C_6H_5$ . Mit aminoessigsäurem Natrium erhält man *N-Methyl-2-benzoylmethyl-5-imidazol* (III.) und mit malonsäurem Natrium  $\beta$ -*Phenylglutaconsäuremethylimid* (IV.) nach Austritt je eines Moleküls  $CO_2$  und W. aus dem eigentlichen Diacylamin,  $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Alle diese Stoffe sind nach ihrem Verhalten als N-acylierte aufzufassen. Z. B. müßte sich sonst leicht Methylamin abspalten lassen, was nicht der Fall ist. Überall ist demnach das primäre Prod. mit dem Säurerest an Sauerstoff umgelagert worden. Um zu prüfen, ob andere Gruppen ebenso leicht wie ein Carbonsäureradikal diesen Platzwechsel vornehmen, wird das  $\alpha$ -Phenylisoxazolmethylsulfat mit Natriumphenolat u. Kaliumcyanat umgesetzt. In ersterem Falle entsteht der *Methyliminophenyläther der Benzoylessigsäure*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_6H_5$ , der sich nicht in das Isomere mit dem Phenylrest am Stickstoff umwandeln läßt. Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf das Methylsulfat läßt sich dagegen das primäre Prod.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot CH_3) \cdot O \cdot CN$  nicht fassen; es wird sofort umgelagert. Das hiernach eigentlich erwartete Cyanmethyramid der Benzoylessigsäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CN$ , erfährt aber noch eine weitere Umwandlung in das *1-Methyl-4-phenyluracil* (V.), das nur in geringer Menge entsteht. Als Hauptprod. wird das *1-Methyl-4-amino-5-benzoyluracil* (VI.) erhalten, dessen Synthese aus Benzoylcyanessigester und Methylharnstoff sich nicht hat verwirklichen lassen. Mittels Dimethylsulfat läßt sich in das letztgenannte Uracil eine Methylgruppe einführen; das Methylierungsprod. dürfte als *1,3-Dimethyl-4-amino-5-benzoyluracil* (VII.) anzusprechen sein. Auch mit Natriummalonester und Natriumacetessigester reagiert das Phenylisoxazolmethylsulfat wie ein Imidechlorid. Im ersteren Falle wird der *Methyliminobenzoylacetylmalonester*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2R)_2$ , erhalten, der beim Verseifen in *2-Methylamino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron-1-carbonsäure* (VIII.) übergeht. Letztere läßt sich durch Kohlensäureabspaltung in *2-Methylamino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron* (IX.) überführen. Beim Natracetessigester tritt sofort unter Alkoholabspaltung Ringschluß zu *1-Acetyl-2-methylamino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron* (X.) ein.



*4-Methyl-3-benzoylmaleinsäuremethylimid* (II.). Aus  $\alpha$ -Phenylisoxazolmethylsulfat (1 Mol.) und Brenztraubensäurem Na (etwa 3 Mol.) in W. bei Zimmertemp. Nadeln aus A., F. 247°; l. in A., Eg., Bzl., sl. in Aceton und Chlf.; unl. in Ä., PAe., W., verd. SS. und Alkalien. — *Cinnamylbenzoylacetylmethylamin*. Aus  $\alpha$ -Phenylisoxazolmethylsulfat und zimtsäurem Na in 10%ig. Lsg. bei 0°. Krystalle aus A., F. 97°; ll. außer in Ä. und W. Gibt beim Kochen mit alkoh. HCl Zimtsäuremethylamid. — *N-Methyl-2-benzoylmethyl-5-imidazol* (III.). Aus Phenylisoxazolmethylsulfat und amidoessigsäurem Na in W. unter Eiskühlung. Fast farblose Nadeln aus A., F. 219°; l. in A., Bzl., Eg., Chlf.; unl. in Ä., PAe., W.; hat saure Eigenschaften. —  $\beta$ -*Phenylglutaconsäuremethylimid* (IV.). Aus Phenylisoxazolmethyl-



sulfat und malonsaurem Na in W. bei Zimmertemp. Krystalle aus A., F. 164°; l. in A., Chlf., Eg., Bzl., unl. in Ä., PAe., W., l. in Alkalien. Gibt mit SS. unbeständige Salze. — *Hydrochlorid*. Nadeln; F. 204°. — *Sulfat*. F. 256°. — *Methyliminophenyläther der Benzoylessigsäure*. Aus Phenylisoxazolmethylsulfat, Phenol und  $\text{NaHCO}_3$  in W. bei 0°. Rhombische Krystalle aus A., F. 100°; l. in Chlf., Ä., A., Eg., Bzl., unl. in PAe., W. Gibt keine Eisenchloridrk. Spaltet beim Kochen mit alkoh. HCl Phenol ab. — *1-Methyl-4-amino-5-benzoyluracil* (VI.). Neben 1-Methyl-4-phenyluracil aus Phenylisoxazolmethylsulfat und Kaliumcyanat in W. unter Eiskühlung. Rhombische Blättchen mit 2 Mol. A. aus A.; verliert den Krystallalkohol beim Stehen im Vakuum; unl. in Ä., Lg., Chlf., Bzl., wl. in A. Gibt beim Kochen mit konz. HCl Benzoesäure. — *Essigsäures Salz*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3, \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Nadeln, F. 302°. —  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3, \text{HCl}$ . Blättchen. —  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_3, \text{HNO}_3$ . Oktaeder. — Die Salze spalten beim Umkrystallisieren aus organischen Lösungsmitteln die S. ab. —  $\text{K} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3$ . Krystalle. — *1,3-Dimethyl-4-amino-5-benzoyluracil* (VII.). Aus der Monomethylverb., Dimethylsulfat und KOH. Nadeln aus A., F. 250°; sl. in Chlf. und Eg.; l. in A.; unl. in Ä., PAe., Bzl. und W. — *1-Methyl-4-phenyluracil* (V.). Rhombische Krystalle aus A., F. 221°; zw. in A., etwas leichter l. in Eg., unl. in Ä., PAe., W., verd. SS. und Alkalien. —  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_3, \text{HCl}$ . Krystalle aus A., F. 221°. — *Methyliminobenzoylacetylmalonester*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}$ . Aus Natriummalonester und Phenylisoxazolmethylsulfat in A. auf dem Wasserbade. Nadeln aus A., F. 121°; unl. in PAe. u. W.; l. in A., Ä., Bzl., Eg. — *2-Methylamino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron-1-carbonsäure* (VIII.). Beim Kochen des Methyliminobenzoylacetylmalonesters mit alkoh. KOH. Nadeln aus A., F. 201°. — *2-Methylimino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron* (IX.). Aus der eben beschriebenen S. beim Erhitzen auf 205–208°. Krystalle aus Essigester, F. 180°; ll. in A., Chlf., Bzl., Eg.; unl. in W., Ä., PAe. — *Hydrochlorid*. Nadeln, F. 117°. Spaltet beim Umkrystallisieren HCl ab. — *1-Acetyl-2-methylamino-4-phenyl- $\alpha$ -pyron* (X.). Aus Natracetessigester und Phenylisoxazolmethylsulfat in A. auf dem Wasserbade. Blättchen aus A., F. 161°; l. in A., Chlf., Bzl., Eg., unl. in Ä., PAe., W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 563–74. 21/4. [22/2.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

E. Salkowski, *Über Lactyl-p-aminobenzoessäure*. Die *Lactyl-p-aminobenzoessäure*,  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ , wird erhalten, wenn man p-Aminobenzoessäure-äthylester mit einem Überschuß von Milchsäure auf 140–143° erhitzt und den erhaltenen Ester durch Erwärmen mit 15%ig. NaOH verseift. Vorteilhafter wird sie beim Erhitzen eines Gemenges von p-Aminobenzoessäure und Milchsäure gewonnen. Nadeln aus W., F. 215°; swl. in k. W.; ll. in A., unl. in Ä. Eine etwa 2 $\frac{1}{2}$ %ige, genau neutrale Lsg. (Na-Salz) gibt keine Fällungen mit  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{ZnSO}_4$ , Zinkacetat,  $\text{HgCl}_2$ , Fällungen mit Kalialaun,  $\text{CuSO}_4$ , neutralem Pb-Acetat, basischem Pb-Acetat,  $\text{FeCl}_3$ , Ferriammoniumsulfat,  $\text{AgNO}_3$ . Die wss. Lsg. der S. färbt sich nicht mit  $\text{FeCl}_3$ , während die p-Aminobenzoessäure damit eine rotbraune Färbung, bezw. einen ebenso gefärbten Nd. gibt. Die Rk. kann zur Prüfung auf beigemengte p-Aminobenzoessäure dienen. Beim Eindampfen mit wss. Sodalsg. wird die Lactylaminobenzoessäure nicht verändert, beim Kochen mit n. NaOH unter B. von Milchsäure zersetzt und durch sd. n. HCl in p-Aminobenzoessäure und Milchsäure gespalten. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}$ . Weißer Nd. —  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N})_2$ . Krystallinischer Nd. — Während bei der Einw. von Isäthionsäure auf Anästhesin, wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1376; C. 1916. II. 790) gezeigt hat, unter Abspaltung von Äthylalkohol die Isäthionyl-p-aminobenzoessäure selbst entsteht, wird bei der Umsetzung von Milchsäure mit Anästhesin kein Äthylalkohol abgespalten; es entsteht in diesem Falle der Äthylester der Lactyl-p-aminobenzoessäure. Dies ergibt sich aus dem Nachweis von Äthylalkohol unter den Verseifungsprodd. des primären, aus Milch-



säure und p-Aminobenzoesäureäthylester erhaltenen Reaktionsprod. Der Lactyl-p-aminobenzoesäureester stellt einen bräunlichen Sirup dar, ist aber nicht näher untersucht worden ist, da er keine der gewünschten Eigenschaften zeigt, d. h. weder anästhesierend wirkt, noch in W. l. ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 637 bis 641. 21/4. [28/2.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

H. Kauffmann, *Chromophore mit auxochromähnlicher Funktion*. Untersuchungen über den Einfluß des Styryls bei Einführung in Chromophore enthaltende Komplexe führten zu dem Ergebnis, daß es *Chromophore* gibt, die neben ihrer *chromophoren* zugleich noch eine *auxochrome* Wirksamkeit entfalten können. Der Einfluß des Styryls auf die Fluoreszenz zeigt sich am Stilben selbst, das sich als ein styryl-substituiertes Benzol auffassen läßt. Er besteht in einer Verschiebung der ultravioletten Fluoreszenz des Benzolkerns an die Sichtbarkeitsgrenze des Spektrums. Die Fluoreszenz der Stilbenlösung legt den Einwand nahe, daß das Styryl nur als Chromophor etwa wie das Cyan wirkt. Der Unterschied zwischen Styryl u. Cyan wird jedoch klar zum Ausdruck gebracht durch die Anwendung des Teiles des Verteilungssatzes, der sich auf chromophorfrem Benzolderivate bezieht, und der lautet: „Führt man in das Benzol in para-Stellung zu einem schon vorhandenen noch ein zweites typisches Auxochrom ein, so besteht auch in diesem Diderivat Fluoreszenz; sie ist noch weiter nach längeren Wellen verschoben und sehr intensiv.“ Führt man in das Benzonitril eine zweite Cyangruppe in para-Stellung ein, so erhält man eine Substanz, die, unter gleichen Bedingungen untersucht, keine Fluoreszenz zu erkennen gibt. Hiernach reiht sich das Cyan den Chromophoren an, welche die Fluoreszenz des Kerns auslösen. Das p-Distyrylbenzol erteilt dagegen den Lösungsmitteln eine leuchtende blauviolette Fluoreszenz, die sogar noch bei höherer Temperatur äußerst intensiv ist. Dies ist ein unmittelbarer Beweis dafür, daß das Styryl unter die Auxochrome einzureihen ist. Als Luminophor, d. h. als Sitz des Emissionsvermögens ist der mittlere Ring der Verbindung anzusehen, denn beim stufenweisen Ersatz der beiden Styryle durch echte Auxochrome bleibt die Fluoreszenz bestehen. Das als Beispiel gewählte p-Dimethylaminostilben zeigt ein sehr großes Fluoreszenzvermögen. In festem Zustande fluoresciert es ziemlich kräftig und grünlichblau und in Lösungen blau bis violett.

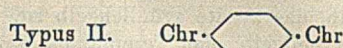
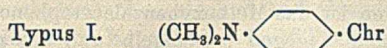
Trotz seines auxochromähnlichen Charakters gehört das Styryl auch zu den Chromophoren. Dies ergibt sich einmal aus der Tatsache, daß der Eintritt von echten Auxochromen in das Stilben Farbe hervorrufen kann, weiter aus dem Befund, daß das p-Styrylbenzol bereits deutlich gelb ist. Im *Styryl* hat man also eine Atomgruppe, in welcher auxochrome und chromophore Funktionen miteinander vereinigt sind. So stark jedoch die auxochromen Eigenschaften des Styryls hervortreten, so schwach sind seine chromophoren Eigenschaften entwickelt.

Durch Einführung des Cyans in das Styryl gelang es, zu einem neuen Chromophor mit auxochromähnlicher Funktion zu gelangen. Der neue durch Kombination entstandene Chromophor ist der Rest  $\cdot\text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  des  $\alpha$ -Phenylacrylsäurenitrils, der *Cyanstyryl* genannt wird. Die ihn in p-Stellung zu sich zweimal enthaltende Verb., das *Diciandistyrylbenzol*, ist citronengelb und zeigt in festem Zustande eine leuchtende gelbe Fluoreszenz. Das das Cyanstyryl nur einmal enthaltende  $\alpha$ -Phenylzimmtsäurenitril fluoresciert nicht. Die Fluoreszenz des Benzolkerns wird also durch den einmaligen Eintritt dieser chromophoren Atomgruppe bis zur Unmerklichkeit heruntergedrückt. Da sie aber beim nochmaligen Eintritt wieder mit erneuter Kraft auftritt, so hat man das Cyanstyryl zu den Auxochromen zu zählen. Durch Einführung in das Nitrobenzol erzeugt das Cyanstyryl einen stark farbigen Stoff, nämlich das orangefarbene *p-Nitro- $\alpha$ -phenylzimmtsäurenitril* von citronengelber Farbe. Seine alkoholische Lösung ist gleichfalls gelb und



zeigt bei der spektrographischen Untersuchung ein in blau beginnendes Absorptionsband, dessen Maximum bei etwa  $385 \mu\mu$  liegt. Der Eintritt des Cyans hat also die chromophore Funktion des Styrylskeletts stark erhöht. Die Verbindung besitzt in festem Zustande ein ganz außerordentliches Fluoreszenzvermögen. Sie fluoresciert schon im zerstreuten Tageslicht leuchtend gelbgrün.

Es gelang weiterhin, unabhängig von Fluoreszenzbetrachtungen festzustellen, daß Chromophore mit auxochromen Funktionen ausgestattet sein können. Hierbei ging Vf. von der Tatsache aus, daß keines der bekannten Auxochrome bei Einführung in das Benzol Farbe hervorzurufen vermag und wandte dies auf solche Chromophore an, bei deren einmaligem Eintritt in das Benzol sich gleichfalls noch keine Farbe bemerkbar macht. Es wurden folgende para-ständige Substituenten enthaltende Verbb., in welchen das Symbol „Chr“ einen derartigen Chromophor bedeutet, auf Grundlage der Auxochromregeln miteinander verglichen.



Im Typus I. bestätigt sich das starke Auxochrom  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  gegen den Chromophor in ganz normaler Weise. Beim Typus II. ergibt sich folgende Sachlage: Hat der Chromophor zugleich auxochrome Funktion, so wirkt der eine Substituent auf den anderen wie sonst ein anderes Auxochrom auf einen Chromophor ein und spornt damit den letzteren zur Farbvertiefung an. Daraus folgt, daß in Verbb. vom Typus II. das Auftreten stärkerer Färbungen auf das Vorhandensein auxochromer Funktionen des Chromophors hinweist.

Der Vergleich von Typus II. mit I. ermöglicht, Anhaltspunkte über die Größenordnung der auxochromen Funktion zu gewinnen. Ist der Chromophor ohne auxochrome Funktion, so ist die Verb. I. wesentlich vertiefter farbig als die Verb. II. Ist jedoch der Chromophor im Besitz von hochentwickelten auxochromen Funktionen, so kann sehr wohl die Verb. II. die vertiefte Farbe annehmen. Daraus ergibt sich, daß die auxochrome Funktion des Chromophors, dessen Verbb. vom

Chromophor	$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Chr}$		$\text{Chr} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Chr}$	
	Farbe	Fluoreszenz	Farbe	Fluoreszenz
1. $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	weiß	ziemlich stark grünlichblau	blaßgelb	stark gelbgrün
2. $\text{CH} : \text{C}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5$	citronengelb	intensiv leuchtend grüngelb	citronengelb	leuchtend gelb
3. $\text{CH} : \text{C}(\text{CN})\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	orange	leuchtend orange	grünlich hellgelb	leuchtend gelbgrün
4. $\text{CH} : \text{C}(\text{CN})_2$	ziegelrot	stark orangerot	gelb	stark gelb
5. $\text{CH} : \text{C}(\text{CN})\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	ziegelrot	leuchtend ziegelrot	orange gelb	sehr schwach, undeutlich gelb
6. $\text{CH} : \text{C} \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{C}_6\text{H}_4$	tiefrot	mäßig purpurrot	orange	stark orange



Typus II. gleich oder vertiefter farbig sind, als die vom Typus I., sehr kräftig u. von Größenordnung der Wirksamkeit des echten Auxochroms  $N(CH_3)_2$  ist.

Unter Zuhilfenahme dieser abgeleiteten Sätze fand Vf. bei Untersuchung zahlreicher Chromophore bei mehreren Vertretern auxochrome Funktionen. Die bisherigen Ergebnisse sind in der auf S. 1091 stehenden Tabelle zusammengefaßt.

Die auxochrome Wirksamkeit der in der Tabelle genannten Chromophore ist von sehr ungleicher Größe; nur das *Styryl* und das *Cyanstyryl* können sich der Gruppe  $N(CH_3)_2$  hinsichtlich der Stärke ihres Einflusses an die Seite stellen. Für den *Grad des auxochromen Charakters des 5. u. 5. Chromophors* der Tabelle wurde auf doppelte Weise ermittelt, daß er von der gleichen Größenordnung wie der des Methoxyls oder noch etwas größer ist. Der erste Beweis ergibt sich aus der Gegenüberstellung von dem weißen *p*-Nitroanisol einerseits und dem *p*-Nitrobenzalcyanacetophenon u. dem *p*-Nitrobenzalindandion andererseits, von denen das erstere hellgelb, das zweite grünlichgelb ist. Des weiteren ist das Methoxybenzalacetophenon nur hellgelb, das Terephthalaldicyanacetophenon dagegen orange und das *p*-Methoxybenzalindandion ist citronengelb, während das Terephthalaldiindandion orange ist. Die gezogene Schlußfolgerung ergibt sich aus dem, was oben über Verb. des Typus I. und II. gesagt ist. — Für den Rest  $C_6H_4(CH_2)_2$  der Phthalaldehyde schlägt Vf. den Namen: *Phthalal* vor.

Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit Adolf Jeutter und Emil Meyer.) Mit Ausnahme des Distyrylbenzols ließen sich alle Stoffe durch Kondensation von bestimmten Aldehyden mit gewissen Methylenverb. darstellen. Das *Cyanacetophenon*, das zu den besonders reaktionsfähigen Methylenverb. gehört, ließ sich ebenfalls mit Aldehyden umsetzen. Die Kondensation vollzieht sich in alkoh. Lsg. auf Zusatz von etwas Alkali u. Piperidin, in manchen Fällen schon beim Kochen der Lsg.

*p*-Distyrylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ , erhalten durch allmähliches Zufließenlassen einer Lsg. von 1,5 g Terephthalaldehyd in 80 ccm Ä. zu der aus 4,5 g Benzylchlorid, 0,9 g Mg in 20 ccm Ä. bereiteten Lsg. von Magnesiumbenzylchlorid, nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade, Zugabe von W. und darauf von Essigsäure, Behandeln der aufschwimmenden äth. Schicht mit  $NH_3$ , Waschen mit W. und Trocknen mit Pottasche,  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen des beim Abdampfen des Ä. zurückbleidenden dickfl., gelblichen Öls mit 10 g frisch dest. Acetylchlorid, Abdestillieren des überschüssigen Acetylchlorids und Erhitzen der zurückbleibenden zähen M. im Paraffinbade bis auf 270°; blaßgelbe Kryst. vom F. 258° aus Schwerbenzol (Kp. 160—180°); swl. in A., wl. in Bzl. und den meisten anderen Mitteln; ll. in Chlf.; zeigt in Chlf.-Lsg. prächtige blauviolette Fluorescenz; gibt bei Oxydation mit  $CrO_3$  in Essigsäure Terephthalsäure und Benzoesäure. — *Dicyandistyrylbenzol*,  $C_6H_5 \cdot C(CN) : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$ , erhalten durch 20 Min. langes Kochen einer mit einigen Tropfen starker KOH versetzten Lsg. wie Terephthalaldehyd und Benzylcyanid in A. auf dem Wasserbad; gelbe Kryst. vom F. 242° aus Eg.; swl. in den meisten Lösungsmitteln; zeigt im festen Zustande eine leuchtend gelbe Fluorescenz.

*Terephthalaldicyanessigeste*r,  $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot C(CN) : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2C_6H_5$ , erhalten durch Zusammengeben von Terephthalaldehyd, Cyanessigsäureäthylester u. etwas Piperidin in A.; grünlich hellgelbe Nadelchen vom F. 201° aus Schwerbenzol; swl. in A., wl. in Bzl.; zll. in Chlf.; die Lsgg. zeigten bei den bisherigen Verss. zum Unterschied von der festen Substanz keine Fluorescenz. — *Terephthalaldimalonitril*,  $(CN)_2C : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN)_2$ , erhalten durch mehrstdg. Erhitzen von Terephthalaldehyd und Malonitril in A.; gelbe Kryst. vom F. 212° aus A.; l. in Aceton, swl. in anderen Mitteln. — *Terephthalaldicyanacetophenon*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CN) : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus Terephthalaldehyd und Cyanacetophenon in A.



unter Zusatz von etwas Piperidin; orangegelbe Kryst. vom F. 224° aus Anisol; swl. in Solvenzien. — *Terephthalaldiindandion*,  $C_6H_4 \cdot \overset{CO}{\underset{CO}{C}} : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot \overset{CO}{\underset{CO}{C}}$ .  $C_6H_4$ , durch mehrstdg. Kochen von Terephthalaldehyd u. Indandion in A.; orangefarbene Nadeln aus Nitrobenzol; schm. über 300°; swl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

*Benzalcyanoacetophenon*,  $C_6H_5 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , erhalten durch Einrühren einiger Tropfen Piperidin in die alkoh. Lsg. von Benzaldehyd u. Cyanoacetophenon; weiße Kryst. vom F. 84° aus A.; zwl. in Ä. u. k. A., ll. in Chlf.; zeigt in alkoh. Lsg. im Ultraviolett ein Absorptionsband; gibt mit konz.  $H_2SO_4$  eine gelbe Lsg. — *p-Methoxybenzalcyanoacetophenon*,  $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , analog erhalten; hellgelbe Nadeln, vom F. 104°, die von konz.  $H_2SO_4$  orangefarben gelöst werden. — *p-Dimethylaminobenzalcyanoacetophenon*,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus Dimethylaminobenzaldehyd und Cyanoacetophenon in A. unter Zusatz von Piperidin; ziegelrote Kryst. vom F. 162° aus Bzl.; ll. in Chlf.; l. in A., swl. in Ä.; l. mit gelber Farbe in konz.  $H_2SO_4$ ; farblos l. in HCl; färbt sich beim Überleiten gasförmiger HCl weiß. — *p-Nitrobenzalcyanoacetophenon*,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , aus p-Nitrobenzaldehyd und Cyanoacetophenon unter Zusatz von Piperidin oder KOH; hellgelbe Schüppchen vom F. 140°.

*Nitrobenzalindandion*,  $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot \overset{CO}{\underset{CO}{C}} \cdot C_6H_4$ , durch kurzes kochen von p-Nitrobenzaldehyd u. Benzalindandion in A.; grünlichgelbe Nadelchen vom F. 229° aus Bzl. — *1,4-Dicyan-1,4-dibenzoylbutadien*,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CN) : CH \cdot CH : C(CN) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , erhalten durch Erwärmen der Lsg. von Glyoxalbisulfid in überschüss., verd. HCl auf dem Wasserbade, Eindampfen der Lsg. zur Trockne, Extraktion des Rückstandes mit A. und Zugabe von Cyanoacetophenon und etwas Piperidin zum alkoh. Auszug; weiße Kryst. aus Eg.; zers. sich, ohne zu schm., zwischen 170 und 175°. Die Tatsache, daß er weiß ist, beweist, daß im Terephthalaldicyanoacetophenon der mittlere Benzolring bei der Farbgebung eine wichtige Rolle spielt. — *p-Dimethylaminocyanstilben*,  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_5$ , durch Kondensation von Dimethylaminobenzaldehyd mit Benzyleyanid mittels Kalis; gelbe Blättchen vom F. 136° aus A.; wl. in A. u. Ä., zll. in Bzl., Aceton, Pyridin u. Chlf.; zeigt prächtige Fluorescenz, die bei 100° erheblich geringer ist als bei gewöhnlicher Temperatur; zeigt in der gelben alkoh. Lsg. ein in Blau beginnendes Absorptionsband, dessen Maximum bei etwa 385  $\mu\mu$  liegt; fluoresciert im festen Zustand schon im zerstreuten Tageslicht leuchtend gelbgrün etwa mit der Stärke des Bariumplatinocyanürs; fluoresciert in seinen Lsgg. nur sehr schwach. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 515—29. 21/4. [12/2.])

FÖRSTER.

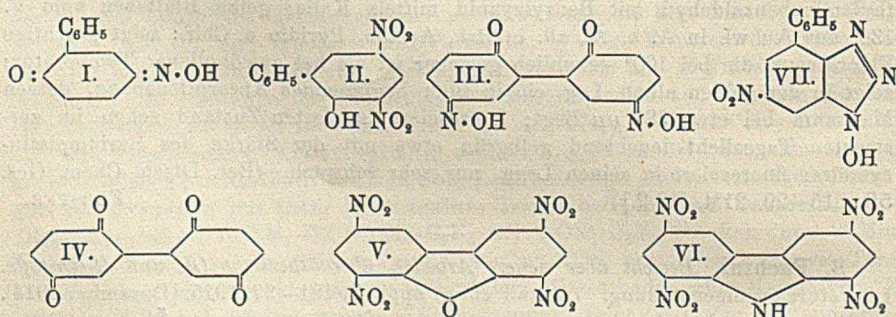
**S. Fachini**, Bericht über neuere Arbeiten über ätherische Öle und Riechstoffe. Literaturzusammenstellung. (Annali chim. appl. 3. 181—97. 1915. [Dezember 1914]. Mailand. Lab. der Schule und Vers.-Station für Industrie der Öle und Fette.)

GRIMME.

**W. Borsche und B. G. B. Scholten**, Über einige Diphenylabkömmlinge. Das früher (LIEBIGS Ann. 312. 211; C. 1900. II. 626) bei der Einw. von Diazobenzolchlorid auf eine alkal. Lsg. von Chinonoxim erhaltene Phenylbenzochinon-3-oxim (I.) wird recht glatt aus o-Oxydiphenyl in Essigsäure mittels  $NaNO_2$  erhalten. Das 5-Amino-2-oxydiphenyl,  $C_6H_4 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot OH$ , gewinnt man bequemer als auf die früher beschriebene Weise, wenn man das 5-Benzolazo-2-oxydiphenyl,  $C_6H_5 \cdot C_6H_3(N : N \cdot C_6H_5) \cdot OH$ , in alkal. Lsg. mit Hydrosulfid reduziert. Das aus dem Phenylbenzochinonoxim, bezw. aus o-Oxydiphenyl mittels  $HNO_3$  dargestellte Dinitro-o-oxydiphenyl



ist als *3,5-Dinitroderivat* (II.) aufgefaßt worden. Diese Formel wird jetzt sicher gestellt. Nach ULLMANN und NADAI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1870; C. 1908. II. 153) geben *o,p*-Dinitrophenole mit *p*-Toluolsulfochlorid und Dialkylanilin neben *p*-Toluolsulfonestern erhebliche Mengen von *o,p*-Dinitrochlorbenzolen. Das obige Dinitroderivat liefert dabei den *p*-Toluolsulfonester,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ , und das *3,5-Dinitro-2-chlordiphenyl*,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4Cl(NO_2)_2$ . Letztere Verb. läßt sich nicht durch Nitrieren des *o*-Chlordiphenyls gewinnen. Die mit dem *o*-Oxydiphenyl gemachten Erfahrungen werden auf das *o,o'*-Dioxydiphenyl,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , übertragen. Aus diesem wird in Eg. durch  $NaNO_2$  das *Dichinon-3,3'-dioxim* (III.) und weiter über das *5,5'*-Diamino-*2,2'*-dioxydiphenyl,  $HO \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot OH$ , das *Dichinon* (IV.) erhalten. Für die Gewinnung der beiden letzten Verbb. dürfte das *5,5'*-Dibenzolazo-*2,2'*-dioxydiphenyl,  $HO \cdot C_6H_3(N : N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_3(N : N \cdot C_6H_5) \cdot OH$ , den Vorzug verdienen. Das von DIELS u. BIBERTEIL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 311; C. 1902. I. 586) beschriebene *3,5,3',5'-Tetranitro-2,2'-dioxydiphenyl* gibt beim Erwärmen mit *p*-Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin weder einen Toluolsulfonester, noch ein Chlorderivat, sondern ausschließlich *3,5,3',5'-Tetranitrodiphenylenoxyd* (V.). Das auf diesem Wege nicht darstellbare *3,5,3',5'-Tetranitro-2,2'-dichlordiphenyl* kann, wenigstens bei der Gewinnung des *1,3,6,8-Tetranitrocarbazols* (VI.), durch das *3,5,3',5'-Tetranitro-2,2'-dianisol*,  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ , vertreten werden, das mit alkoh.  $NH_3$  bei  $150^\circ$  die gewünschte Verb. liefert. — Das aus Benzidin leicht darstellbare *3,5,3',5'-Tetranitro-4,4'-dioxydiphenyl*,  $HO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$ , gibt bei der Einw. von *p*-Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin ausschließlich den *Di-p-toluolsulfonester*,  $C_7H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_7H_7$ . Bei der Nitrierung des *p,p'*-Dichlordiphenyls unter den für die Darst. des *2,4*-Dinitrochlorbenzols üblichen Bedingungen entsteht nicht das *3,5,3',5'-Tetranitro-4,4'-dichlordiphenyl*, sondern das *2,2'-Dinitro-4,4'-dichlordiphenyl*,  $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$  (ULLMANN, FORGAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3804; C. 1902. I. 44). — Das *m,m'*-Dichlordiphenyl läßt sich glatt zu *2,4,2',4'-Tetranitro-5,5'*-dichlordiphenyl mit beweglichem Halogen nitrieren.



*Phenylbenzochinon-3-oxim* (I.). Aus *o*-Oxydiphenyl in Essigsäure mit  $NaNO_2$  in W. — *5-Nitro-2-oxydiphenyl*,  $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . Beim Kochen des Oxims in 10%ig. KOH mit Ferricyankalium oder in  $2\frac{1}{2}$ %ig. NaOH mit  $H_2O_2$ . — *5-Nitro-2-methoxydiphenyl* (*2-Phenyl-4-nitroanisol*),  $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . Aus *5-Nitro-2-oxydiphenyl* in Methylalkohol mittels Na-Methylats und Dimethylsulfats oder aus *o*-Phenylanisol in Eg. mittels  $HNO_3$  (D. 1,39) auf dem Wasserbade. Hellgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F.  $95-96^\circ$ . — *o-Phenylanisol*. Aus *o*-Oxydiphenyl in 10%ig. NaOH mittels Dimethylsulfats. Eigenartig riechendes Öl.  $Kp_{18}$   $159-160^\circ$ . — *5-Benzolazo-2-oxydiphenyl*,  $C_6H_5 \cdot C_6H_3(N_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$ . Neben *3,5*-Dibenzolazo-



2-oxydiphenyl aus o-Oxydiphenyl in NaOH mittels Benzoldiazoniumchloridlsg. Gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 94—95°. — 3,5-Dibenzolazo-2-oxydiphenyl,  $C_6H_5 \cdot C_6H_2(N_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot OH$ . Braune Nadeln aus Eg., F. 157°. — 5-Amino-2-oxydiphenyl,  $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot OH$ . Aus der Monoazoverb. in w. verd. NaOH mittels h. konz. Natriumhydrosulfitslg. Nadeln aus Bzl., F. 201°; zwl. in w. Bzl. — 3,5-Dinitro-2-oxydiphenyl (II.). Aus 51 g o-Phenylphenol in 300 ccm lauwarmem Eg. mittels 90 ccm  $HNO_3$  (D. 1,395) in 210 ccm Eg. — p-Toluolsulfosäureester des 3,5-Dinitro-2-oxydiphenyls,  $C_{19}H_{14}O_7N_2S$ . Neben 3,5-Dinitro-2-chlordiphenyl beim Erwärmen von Dinitro-o-oxydiphenyl mit p-Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin auf dem Wasserbade. Gelbliche Nadeln aus Aceton und A.; F. 147—148°. — 3,5-Dinitro-2-chlordiphenyl,  $C_{12}H_7O_2N_2Cl$ . Gelbe Blättchen aus A.; F. 119°. — 2-Amino-3,5-dinitrodiphenyl,  $C_6H_5 \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH_2$ . Aus Chlordinitrodiphenyl und alkoh.  $NH_3$  im Rohr bei 100°. Goldgelbe Blätter aus Chlf. + A.; F. 182°; wl. in A.; ll. in Aceton, Eg. oder Chlf. — 2-Anilino-3,5-dinitrodiphenyl,  $C_6H_5 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Bei 10-stdg. Kochen von Chlordinitrodiphenyl mit Anilin. Rote Nadeln aus A.; F. 130°. — 4-Phenyl-6-nitrobenzazimidol (VII.). Aus Chlordinitrodiphenyl in A. mittels Hydrazinhydrats auf dem Wasserbade. Krystalle aus A.; zers. sich bei 229°; ll. in w. A. — Dichinon-3,3'-dioxim (III.). Aus o,o'-Dioxydiphenyl in Essigsäure mittels Natriumnitrits in W. bei 0°. Dunkelgelbes Krystallpulver; färbt sich oberhalb 200° allmählich dunkel; verpufft bei 227—228°; swl. in h. W., Eg. und Aceton; unl. in Ä., Bzl. und Chlf.; l. in verd. Alkalien mit brauner Farbe. Verändert sich beim Kochen mit A. — 5,5'-Diamino-2,2'-dioxydiphenyl. Aus dem Dioxim mittels granulierten Zinns und rauchender HCl oder aus dem 5,5'-Dibenzolazo-2,2'-dioxydiphenyl in h. NaOH mittels konz. Natriumhydrosulfitslg. — Dichinon (IV.) (HALE, ROBERTSON, Amer. Chem. Journ. 39. 680; C. 1908. II. 393). Gelbe Blätter aus Eg.; rotbraune Nadeln aus Bzl.; F. 196°. — 1,3,6,8-Tetranitrodiphenylenoxyd (V.). Aus 3,5,3',5'-Tetranitro-2,2'-dioxydiphenyl, p-Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin auf dem Wasserbade. Schwach bräunliche Nadeln aus Aceton + A.; F. 252,5°; zl. in h. Eg. und h. Aceton; kaum l. in h. A. — 2,2'-Dimethoxydiphenyl,  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . Aus 2,2'-Dioxydiphenyl in 10%ig. NaOH mittels Dimethylsulfats bei gewöhnlicher Temp. — 5,5'-Dinitro-2,2'-dimethoxydiphenyl,  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$ . Aus Dimethoxydiphenyl in Eg. mittels  $HNO_3$  (D. 1,39). Gelbliche Nadeln; F. 263°; wl. in sd. A., leichter l. in Eg. und Chlf. — 3,5,3',5'-Tetranitro-2,2'-dimethoxydiphenyl,  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . Man erwärmt 2,2'-Dimethoxydiphenyl mit konz.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade und behandelt die Lsg. der hierbei erhaltenen Sulfosäure mit  $HNO_3$  (D. 1,52) und konz.  $H_2SO_4$ . Gelbliche Nadeln aus Essigsäure; F. 177—178°; swl. in A. — 1,3,6,8-Tetranitrocarbazon (VI.). Aus Tetranitrodioxydiphenyl und alkoh.  $NH_3$  bei 140—150°. Rotbraune Prismen aus Eg.; F. 285° (vgl. ZIERSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3800; C. 1909. II. 1750). — 3,5,3',5'-Tetranitro-4,4'-dioxydiphenyl. Man gibt zu einer Lsg. von Benzidin in Eg.  $HNO_3$  (D. 1,39), diazotiert mit  $NaNO_2$  in W., fügt dann  $HNO_3$  (D. 1,48) hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. — 3,5,3',5'-Tetranitro-4,4'-dioxydiphenyldi-p-toluolsulfosäureester. Aus 3,5,3',5'-Tetranitro-4,4'-dioxydiphenyl, p-Toluolsulfochlorid und Dimethylanilin auf dem Wasserbade. Gelbe Blättchen aus Nitrobenzol; F. 267° (Zers.); unl. in A.; kaum l. in Aceton und Eg.; ll. in w. Nitrobenzol. — 3,5,3',5'-Tetranitro-4,4'-dianilinodiphenyl,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Beim Kochen des Toluolsulfosäureesters mit Anilin. Rote Nadeln aus Eg.; F. 271°. — p,p'-Dichlordiphenyl. Aus Benzidin nach SANDMEYER. Blättchen aus A.; F. 148°. Gibt bei der Nitrierung unter den verschiedensten Bedingungen, auch mit einem Gemisch von reiner  $HNO_3$  und rauchender  $H_2SO_4$  immer nur 2,2'-Dinitro-4,4'-dichlordiphenyl (vgl. G. SCHULTZ, LIEBIGS Ann. 207. 340; C. 81. 458). — 2,2'-Dinitro-5,5'-dichlordiphenyl. Man gibt



zu m,m'-Dichlordiphenyl eisgekühlte  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) und erwärmt dann 2 Stdn. auf dem Wasserbade. Bräunlichgelbe Nadeln aus A. oder Eg.; F.  $170^\circ$ . — 2,4,2',4'-Tetranitro-5,5'-dichlordiphenyl,  $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_8\text{N}_4\text{Cl}_2$ . Aus m,m'-Dichlordiphenyl in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittels  $\text{HNO}_3$  (D. 1,52) in der gleichen Weise wie oben. Gelbliche Blättchen aus Eg.; F.  $189^\circ$ . — 5,5'-Diamino-2,4,2',4'-tetranitrodiphenyl,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{NH}_2$ . Aus der Tetranitrodichlorverb. und alkoh.  $\text{NH}_3$  bei  $110^\circ$ . F.  $297^\circ$ . — 5,5'-Dianilino-2,4,2',4'-tetranitrodiphenyl,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Anilinverb.,  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{N}_7$ . Aus der Tetranitrodichlorverb. und Anilin auf dem Wasserbade. Dunkelrote Nadeln; F.  $215^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 596 bis 611. 21/4. [19/2.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

K. Hoesch, *Eine neue Synthese aromatischer Ketone. II. Künstliche Darstellung des Maclurins und ihm verwandter Ketone.* Berichtigung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 660. 21/4. — C. 1917. I. 862.) FÖRSTER.

Håkan Sandqvist, *Anisotropie, Viscosität und Leitvermögen von 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure.* Vf. hat früher (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 17; C. 1915 I. 675) über einige merkwürdige Eigenschaften der 10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure berichtet, und zwar besonders über den Zusammenhang zwischen Viscosität und Gehalt der Lsgg. an Sulfosäure und Salzsäure. Neben vielen Einzelfragen traten dort zwei Hauptprobleme auf: Warum besitzen die mit einer S. versetzten Sulfosäurelsgg. eine abnorm hohe Viscosität, und warum sinkt diese Viscosität bei Belichtung? Das zweite Problem soll später behandelt werden. In dieser Arbeit ist somit immer, wenn nichts anderes ausdrücklich gesagt wird, mit unbelichteter S. unter Lichtabschluß gearbeitet worden. Vf. hat jetzt die Viscosität und das Leitvermögen wss. Lsgg. der Sulfosäure ohne Zusätze bei verschiedenen Temperaturen bis zu ziemlich hohen Konzentrationen gemessen. Hierdurch wurde eine einfache Gesetzmäßigkeit entdeckt, welche die Viscosität mit der Konzentration und der Temperatur verbindet. Inwieweit sich diese Gesetzmäßigkeit theoretisch völlig deuten und auf Gemische mit anderen SS. ausdehnen läßt, muß vorläufig dahingestellt werden. Inzwischen wurde eine neue unvorhergesehene Eigenschaft dieser Lsgg. entdeckt; sie sind in gewissen Konzentrations- und Temperaturgebieten anisotrop. Eine verhältnismäßig verd. wss. Lsg. mit solchen Eigenschaften dürfte vorläufig nicht bekannt sein. Es ist früher (l. c.) hervorgehoben worden, einerseits, daß die konz. Lsgg. der Sulfosäure und auch die verd., mit  $\text{HCl}$  versetzten Lsgg. sich in mancher Beziehung so verhalten, als enthielten sie ein lyophiles Kolloid, und daß die Sulfosäure ein Kolloidelektrolyt (nach BILTZ) ist, dessen kolloide Eigenschaften durch Konzentrieren, Abkühlen oder Salzsäurezusatz innerhalb gewisser Grenzen beliebig erhöht werden können, andererseits, daß sie von den gewöhnlichen kolloidalen Lsgg. und auch von den bisher untersuchten Kolloidelektrolyten darin abweicht, daß ihre Eigenschaften durch die Versuchsbedingungen völlig definiert zu sein scheinen. Es hat sich jetzt gezeigt, daß sämtliche obengenannten Faktoren bei genügender Intensität auch den Übergang der Lsg. in den anisotropen Zustand bestimmen. Man hat somit hier einen Körper, der bei großer Verdünnung unzweifelhaft ein gewöhnlicher starker Elektrolyt ist, der aber bei größeren Konzentrationen immer mehr in gewissen Beziehungen kolloide Eigenschaften annimmt, und der bei noch höheren Konzentrationen bei einem Punkte, dessen Lage von der Temperatur und den Zusätzen von Fremdstoffen bedingt ist, plötzlich ins anisotrope Gebiet übertritt. Unzweifelhaft steht die Anisotropie der Lsg. in einem inneren Zusammenhang mit den anderen abnormen Eigenschaften (große Viscosität usw.) auch der noch isotropen Lsg. In der vorliegenden Unters. wurden Messungen über Viscosität und Leitvermögen der



10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäurelsgg. im isotropen Gebiet und orientierende Verss. über deren Anisotropie ausgeführt. Die Ergebnisse sind im Original in Tabellen und Kurven wiedergegeben.

*10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure.* Aus 10-Bromphenanthren durch Sulfonierung. Reinigung durch Überführung in Sulfochlorid, K-Salz, wiederum Sulfochlorid und Erhitzen mit W. auf 150° und Eindampfen der Lsg. unter Ausschluß von chemisch wirksamem Licht. (Das Sulfochlorid wird aus Bzl. umkrystallisiert. F. 185,5—186°; bei 184° geringe Sinterung.) Die S. nimmt beim Stehen an der Luft konstanten Wassergehalt auf u. enthält dann 12,9% W. (etwa 3H<sub>2</sub>O). Das W. kann durch Erhitzen nicht ohne Zers. vollständig entfernt werden. F. (wasserhaltig) 162—164° unter Aufbrausen. F. (bei 160° getrocknet) 200—201° nach vorhergehender Sinterung. Zur Charakterisierung wurde früher die relative Ausflußgeschwindigkeit *Z* einer Mischung von 6 ccm 0,04-n. Lsg. mit 1 ccm 3-n. Salzsäure zu etwa 6,0—6,4 bestimmt. Das hier benutzte Präparat gab *Z* = 7,7, somit einen ungewöhnlich hohen Wert. Die Zähigkeit der nicht mit HCl versetzten Lsgg. stimmt mit den früheren Beobachtungen überein. Auch eine durch Erhitzen entwässerte S. wird nach dem Auflösen in W. bei Zusatz von Salzsäure sehr viscos.

Nicht zu verd. Lsgg. der *10-Bromphenanthren-3- oder -6-sulfosäure* werden bei ganz bestimmten, für jede Konzentration charakteristischen Temperaturen trübe oder hellen sich auf. Die trübe Lsg. erwies sich unter dem Potarisationsmikroskop als anisotrop. Sowohl die optischen Eigenschaften der Lsg. als auch die Existenz von kritischen Punkten (deren Lage von der Konzentration abhängig ist) zeigen, daß eine kristallinische Fl. vorliegt. Eine ruhig stehende Lsg. nimmt ein schlieriges, nicht sehr trübes Aussehen an, beim Durchschütteln wird sie für einige Augenblicke milchig und völlig undurchsichtig. Diese eigentümliche Veränderung in der Struktur der Fl. beim Schütteln oder Rühren macht sich auch durch Änderungen der Viscosität und Leitfähigkeit bemerkbar. Durch das Magnetfeld wird das Leitvermögen einer anisotropen Lsg. nicht beeinflußt. Ob die wasserfreie S. Anisotropie zeigen kann, ist sehr zweifelhaft; sie sintert gegen 200° und bildet bei 200—201° eine klare, durch Zers. rasch dunkel werdende Schmelze, die beim Abkühlen keine Anisotropie zeigt. Die S. mit 13% W. erweicht in zugeschmolzenen Röhrchen nach und nach zu einer dickfl., trüben Fl., die bei etwa 180° eben noch fließt; sie hat ein schlieriges, anisotropes Aussehen, wird aber bei etwas höherer Temperatur plötzlich klar. Bei Senkung der Temperatur trübt sie sich wieder. Klärpunkt 184° (± 2°). Der Umwandlungspunkt anisotrop-fl., anisotrop-fest konnte nicht beobachtet werden. (Vielleicht tritt der feste Zustand durch allmähliches Anwachsen der Viscosität ein. Möglichkeit der Existenz anisotroper Gläser!)

Es wurde der Einfluß eines erhöhten Wassergehaltes der S. auf ihren Klärpunkt gemessen. Der Klärpunkt steigt anfangs sehr stark bei wachsender Konzentration, dann langsamer und bei 8—11 Mol.-% fast garnicht. Die Klärpunktskurve schneidet bei etwa 11 Mol.-% die Sättigungskurve, die hier eine gerade Linie darstellt, und zeigt ein Gebiet, wo keine Anisotropie wahrnehmbar ist (Abscheidung von Krystallen beim Abkühlen der homogenen Lsg.). Bei etwa 13,7 Mol.-% schneidet die Sättigungskurve einen anderen Zweig der Klärpunktskurve. Der Wert der Klärtemperatur *t* entspricht der Formel:

$$t = 23,21 + 63,45 \log C \quad (C = \text{Mol.-%}).$$

Die Formel stimmt einigermaßen bis  $C = 2,32$ . Es wurde dann die Einw. von Fremdstoffen auf den Klärpunkt untersucht. Für Wasser als Fremdstoff ist die molekulare Klärpunktserniedrigung nahezu konstant; für Rohrzucker als Fremdstoff ist diese Konstante mehr als 50-mal größer als für W. Durch Chlorwasserstoff wird der Klärpunkt erhöht, und zwar sehr bedeutend. Der



Zusatz von HCl verschiebt, ebenso wie Konzentrationserhöhung oder Temperaturerniedrigung, den Zustand einer isotropen Sulfosäurelsg. derart, daß sie sich dem isotropen Zustande nähert. Da Beleuchtung die Viscosität herabsetzt, war zu vermuten, daß sie auch den Klärpunkt herabdrücken, den Zustand der Lsg. von der Anisotropie entfernen würde. Es zeigte sich, daß das Licht auf eine Lsg., die sich während der ganzen Versuchszeit immer im anisotropen Gebiet befand, nicht eingewirkt hatte. Der kristallinisch-fl. Zustand erweist sich also hier dem kristallinisch-festen mehr analog als dem isotrop-fl. Der Klärpunkt einer isotropen Lsg. wird durch Belichtung herabgedrückt.

Es wurde dann die Viscosität im isotropen Gebiet unter Ausschluß von Belichtung gemessen. Bei hohen Temperaturen verläuft die Temperaturkurve der des W. ziemlich parallel, d. h., der Temperaturkoeffizient der Viscosität ist bei hohen Temperaturen etwa dem des W. gleich. Je geringer die Konzentration der Lsg. ist, bei um so niedrigerer Temperatur beginnt eine Abweichung von dieser Parallelität. Die Viscosität der Lsg. geht in ein zweites Stadium über, in dem der Temperaturkoeffizient sehr groß ist und bei sinkender Temperatur noch mehr anwächst. Dieses Stadium beherrschen gewisse Gesetzmäßigkeiten. Bei genügender Abkühlung tritt die Lsg. plötzlich bei bestimmter Temperatur in ihr anisotropes Gebiet über, und damit die Viscosität in ihr drittes Stadium. Die Kurve macht hier eine quere Biegung, und der Temperaturkoeffizient wird kleiner. Verss., die Viscosität im anisotropen Gebiet zu messen, stoßen auf Schwierigkeiten. Sie ist nämlich nicht mehr durch die Temperatur eindeutig bestimmt, sondern ist von dem mechanischen Zustand der Lsg. abhängig und zeigt Veränderungen beim Schütteln und Rühren, entsprechend der Veränderung des Aussehens (s. oben); ebenso zeigen sich hier Änderungen der Leitfähigkeit (s. später). Auf die Verss., die Messungsergebnisse in eine Formel zusammenzufassen, kann im Referat nicht näher eingegangen werden. Die Leitfähigkeit im isotropen Gebiet variiert ziemlich geradlinig mit der Temperatur. Die früher hervorgehobene Unabhängigkeit der Leitfähigkeit von der Viscosität bei Mischungen der Sulfosäure mit Salzsäure scheint sich auch für reine Sulfosäure zu bestätigen. Von einer umgekehrten Proportionalität zwischen diesen beiden Größen kann wenigstens nicht die Rede sein. Wenn eine Säurelsg. in ihr anisotropes Gebiet übertritt, erleidet die Leitfähigkeit trotz der Temperaturenniedrigung eine beträchtliche Erhöhung. Verss., Messungsreihen auch im anisotropen Gebiet zu machen, scheiterten daran, daß die Leitfähigkeit ebenso wie die Viscosität von dem mechanischen Zustand der Fl. abhängt. Die Kurve für  $\lambda$  bei den größten Verdünnungen und konstanter Temperatur ( $18^\circ$ ) zeigt die schon früher beobachtete abnorme S-Biegung, die vielleicht mit einer bei der Verdünnung beobachteten sehr geringen Trübung zusammenhängt. Schon bei der Konzentration 0,002 scheint die S. ihr Maximalleitvermögen  $\lambda_\infty$  mit dem Wert 331 erreicht zu haben. Auch Messungen an dem Na-Salz der S. zeigen Andeutungen eines Maximums. Aus ihnen berechnet sich  $\lambda_\infty$  bei  $18^\circ$  für die S. zu 336 in guter Übereinstimmung mit der OSTWALD'schen Regel. Inwieweit die mit dem einen oder anderen Wert von  $\lambda_\infty$  berechneten Werte des Dissoziationsgrades die wirklichen Verhältnisse bei dieser eigentümlichen S. wiedergeben, ist nicht zu entscheiden. Jedenfalls ist es nicht gelungen, die Viscositätsverhältnisse in irgend eine Beziehung zum berechneten Dissoziationsgrade zu bringen. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 6. Nr. 9. 38 Seiten. Upsala. Chem. Lab. 8/3. 1916. Sep. vom Vf.)

POSNER.

**Håkan Sandqvist**, *Über eine elektrolyt-kolloid-kristallinische Flüssigkeit.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. gibt einen Auszug aus seinen früheren Arbeiten (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 5. Nr. 17; 6. Nr. 9; C. 1915. I. 675; und vorsteh. Ref.) über Ver-



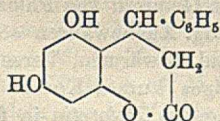
halten und Eigenschaften (Viscosität, Anisotropie, Einfluß des Lichts) wss. Lsgg. von 10-Bromphenanthren-3 oder 6-sulfosäure (mit oder ohne Zusätze fremder Stoffe). (Kolloid-Zeitschrift 19. 113—21. Sept. [4/7.] 1916. Upsala.) GROSCHUFF.

Emil Fischer und Osman Nouri, *Synthese des Phloretins und Darstellung der Nitrile von Phenolcarbonsäuren*. Die Vff. wandten das Verf. von K. HOESCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 1122; C. 1915. II. 598), die Darst. der Ketoderivate des Phloroglucins mittels der Nitrile, auf das *Nitril der Phloretinsäure* an und ermöglichten auf diese Weise die *Synthese des Phloretins*. Das hierzu benötigte Nitril der Phloretinsäure wurde durch Verwandlung des Phloretinsäureamids gewonnen. Nach Festlegung der Phenolgruppe durch Einführung von Acetyl konnte aus dem Amid durch Behandlung mit Phosphorchloriden leicht das Nitril der Acetylphloretinsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , und daraus durch milde Verseifung das *Phloretinsäurenitril* selbst hergestellt werden. Auf die gleiche Weise wurden die noch unbekanntenen *Nitrile der p-Cumarsäure (p-Oxyzimtsäure)* und der *Gallussäure* und das schon bekannte *Nitril der Protocatechusäure* gewonnen.

Das durch Lösen des Nitrils der Acetylphloretinsäure mit Phloroglucin und etwas Chlorzink in Ä. und Sättigen der Fl. in der Kälte mit gasförmiger HCl erhaltene Ketimid läßt sich leicht als Sulfat isolieren. Durch Erwärmen desselben in wss. Lsg. wird ein kristallinischer Stoff erhalten, wohl zum Teil aus der Acetylverb. des Phloretins bestehend, aus dem durch Verseifung mit k. Alkali ein mit dem Spaltprod. des Phlorridzins identisches Phloretin dargestellt wurde. Da die Phloretinsäure nach BOUGAULT (C. r. d. l'Acad. des sciences 131. 42; C. 1900. II. 328) mit der Hydro-p-cumarsäure identisch ist, ist mit diesem Ergebnis die völlige Synthese des Phloretins verwirklicht.

Beim Vers. des Aufbaus des Naringenins aus Phloroglucin u. p-Cumarsäurenitril entsteht ein isomerer Körper, der sich vom Naringenin durch den F., durch seine Löslichkeit und durch das Fehlen der  $\text{FeCl}_3$ -Rk. unterscheidet. Die Kombi-

nation von Zimtsäurenitril und Phloroglucin führte über einen Imidoester zum *Dioxyphenylhydrocumarin* (s. nebenst. Formel); die Vff. nehmen diesen Reaktionsverlauf an, weil das salzsaure Salz der zunächst entstehenden Base mit W. sehr leicht in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und einen Körper der Zus.  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$  zerfällt, aus dem



bei verschiedenen Umwandlungen Derivate des Hydrocumarins erhalten wurden. — Das als Ausgangsmaterial für das zur Synthese des Phloretins benutzte *Amid der Phloretinsäure*, das von HLASIWETZ (LIEBIGS Ann. 102. 162) aus dem Äthylester mit wss. Ammoniak durch wochenlanges Stehen dargestellt wurde, wurde von den Vff. aus dem Methyl ester durch Erhitzen mit methylalkoh.  $\text{NH}_3$  auf  $100^\circ$  bereitet.

Experimenteller Teil. *Phloretinsäureäthylester*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , erhalten durch Kochen der alkoh. Lsg. der Phloretinsäure mit etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; stellt entgegen den Angaben von HLASIWETZ eine strahlig-kristallin. M. vom F.  $43-44^\circ$  dar;  $\text{Kp}_{-13}$   $193^\circ$  (korr.); besitzt sehr unangenehm beißenden Geschmack. — *Phloretinsäuremethyl ester*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$ , erhalten durch 4-stdg. Erhitzen der Lsg. von Phloretinsäure in trockenem  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit etwas konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf  $80^\circ$ ; Tafeln vom F.  $40-41^\circ$  durch Zugabe von PAe. zur äth. Lsg. und starkes Abkühlen;  $\text{Kp}_{-17}$   $186-187^\circ$  (korr.); sll. in den gewöhnlichen organ. Mitteln außer PAe.; swl. in W., sll. in Alkali; gibt bei 20-stdg. Erhitzen der in der Kälte mit  $\text{NH}_3$  gesättigten methylalkoh. Lsg. auf  $100^\circ$  im Autoklaven bis zu einem Druck von ungefähr 25 Atm. und Dest. der Fl. unter vermindertem Druck bei  $40^\circ$  das *Phloretinsäureamid*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ; farbl. Prismen vom F.  $127-128^\circ$



aus der eingeeigneten essigäth. Lsg. mit Chlf. oder aus h. W.; ll. in A., Aceton und w. Essigäther, zwl. in Ä., Bzl. und Chlf.

*Acetylphloretinsäureamid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , erhalten durch 12-stdg. Stehenlassen einer Pyridinlsg. von Phloretinsäureamid mit Essigsäureanhydrid und Ausgießen des Gemisches auf Eiswasser; mkr. Platten aus h. W.; schm. nach geringem Sintern bei 133–134°; ll. in w. A. und w. Essigäther; l. in Xylol; zwl. in w. Ä.; fast unl. in PAe., unl. in k., verd. Alkali; gibt bei etwa 15 Minuten langem Erhitzen mit  $\text{POCl}_3$  und trockenem Chlf. auf dem Wasserbade unter Rückfluß, Abdestillieren der Fl. unter stark vermindertem Druck bei 70–80° Badtemp., 1–2-stdg. Stehenlassen des Rückstandes mit Eis, Ausäthern des abgetrennten Öls, Schütteln der äth. Lsg. mit wss.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. mit W. und Dest. des Öls im Hochvakuum nach dem Trocknen und Verdampfen des Ä. das *Acetylphloretinsäurenitril*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ ; farbloses, dickes Öl;  $K_{p,0,35-0,3}$  bei einer Badtemp. von 170–175°. — *Phloretinsäurenitril*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ , erhalten durch Zugabe von 10-n. NaOH zur stark abgekühlten, alkoh. Lsg. von Acetylphloretinsäurenitril u.  $\frac{3}{4}$ -stdg. Stehenlassen des Gemisches bei Zimmertemp. nach Zusatz von etwas W., Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Ausäthern, Waschen der äth. Lsg. und Verdunsten; farblose Prismen vom F. 58–59° aus h. W.; sll. in A., Ä., Essigäther, w. Bzl., zwl. in k. PAe.; ll. in Alkalien; gibt mit  $\text{FeCl}_3$  keine charakteristische Färbung.

*Künstliche Darst. des Phloretins*. In einer mit 0,7 g trockenem, gepulvertem  $\text{ZnCl}_2$  versetzten, in einer Kältemischung gekühlten Lsg. von 2 g Phloroglucin und 3 g Acetylphloretinsäurenitril in 10 ccm trockenem Ä. wurde  $\frac{3}{4}$  Stdn. lang ein langsamer Strom trockner HCl eingeleitet. Nach  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen in einer Kältemischung u. Stehenlassen über Nacht in Eis in lose verschlossenem Gefäß wurde durch Versetzen der unteren Schicht mit etwas verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Abgießen der äth. Schicht, Übergießen des sirupösen Rückstandes mit im ganzen 18 ccm 5-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Abkühlenlassen der durch Erwärmen erhaltenen klaren Lsg. das Ketiminsulfat in Krystallen erhalten. Durch 1-stdg. Erwärmen desselben in wss. Lsg. auf dem Wasserbade wurde ein Nd. erhalten, der wahrscheinlich ein Gemisch von Phloretin mit seinem Acetylderivat darstellt. Dasselbe gab bei 1-stdg. Aufbewahren seiner Lsg. in mehr als 3 Mol. n. NaOH, Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Erwärmen, Versetzen der alkoh. Lsg. des gebildeten Nd. mit h. W., zweimaliges kurzes Kochen mit Tierkohle u. Zusatz von h. W. zum Filtrat bis zur Trübung das *Phloretin* in farblosen Nadeln. Es zeigte sich mit einem aus Phloridzin dargestellten Präparat völlig identisch; beide Präparate färben sich von etwa 230° an u. schm. übereinstimmend je nach der Art des Erhitzens u. unter starker Zers. zwischen 264 und 271° (korr.); beide sind swl. in Chlf. und Bzl., zll. in h. Eg.; sie geben in alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  starke, violettrote Farbe, in ammoniakal. Lsg. mit überschüss.  $\text{AgNO}_3$  einen amorphen, anfangs farblosen Nd., der beim Erwärmen sofort schwarz wird; die Löslichkeit des natürlichen Prod. in trockenem Ä. wurde zu 0,78 : 100, die des künstlichen zu 0,81 : 100 gefunden.

*p-Cumarsäuremethylester*, erhalten durch 4-stdg. Erhitzen der methylalkoh. Lsg. von p-Cumarsäure mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einer Druckflasche auf 75–80°, Zusatz von W. und Abkühlen auf 0°; Krystalle vom F. 139–140° (korr.) aus h. verd. Ä.; ll. in A., Ä., Chlf., Essigäther, sll. in Aceton, wl. in PAe. — *p-Cumarsäureamid*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , erhalten durch 40-stdg. Erhitzen der unter Abkühlung mit trockenem  $\text{NH}_3$  gesättigten methylalkoh. Lsg. des Methylesters im Autoklaven auf 100–105° und Eindampfen der Lsg.; rhombenähnliche Blättchen aus wenig h. W.; schm. bei 193–194° (korr.) zu einer hellgelben Fl.; ll. in Aceton, A. und h. W.; swl. in Ä., Bzl., PAe.; gibt bei allmählicher Zugabe von Essigsäureanhydrid unter Umschütteln zur Lsg. in trockenem Pyridin und Ausgießen des Gemisches



nach mehrstündigem Stehen auf Eiswasser *Acetyl-p-cumarsäureamid*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ ; Platten vom F. 189—191° (korr.) aus wenig verd. A. oder h. Essigester; ll. in Aceton, zll. in h. A., Essigester und Chlf.; l. in h. W., Ä. und Bzl.; wird von k. verd. NaOH nur langsam unter Verseifung gel.; entfärbt in wss. Lsg. Brom.

*Acetyl-p-cumarsäurenitril*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CN}$ , erhalten durch 10 Minuten langes Erhitzen von Acetyl-p-cumarsäureamid mit der 4-fachen Menge  $\text{POCl}_3$  in einem Bade von 70—72° unter Umschütteln, Verjagen des  $\text{POCl}_3$  unter stark vermindertem Druck, 1-stdg. Stehenlassen des Rückstandes unter öfterem Schütteln mit Eiswasser und Waschen des Nitrils mit wss.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. in W.; farblose Prismen vom F. 117—118° (korr.) aus h., verd. A.; ll. in Essigester u. h. A.; sll. in Aceton und Chlf.; zwl. in Ä. und h. W.; wl. in PAe.; reduziert in acetonischer Lsg. Permanganat in der Kälte sofort; gibt durch 1-stdg. Stehen der h. hergestellten u. rasch abgekühlten, mit 2-n. NaOH versetzten, alkoh. Lsg., Verd. mit W., Ausäthern, Waschen u. Verd. des Ä. *p-Cumarsäurenitril*,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CN}$ ; farblose Prismen vom F. 138—139° (korr.) aus h. W.; ll. in A., Essigäther, Aceton, Ä. und h. Bzl.; zwl. in h. W., swl. in PAe.; gibt in wss.-alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  schwach grünblaue Färbung; entfärbt, in 50% Essigsäure gel., sofort Bromwasser unter B. eines farblosen Nd.

*Triacetylgallamid*,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , erhalten durch Zugabe von Essigsäureanhydrid zu einer auf 0° abgekühlten Pyridinlsg. von getrocknetem Gallamid unter Schütteln und Kühlen, und nach dem Stehenlassen über Nacht, Verd. mit Ä. u. Zugabe von PAe. unter Kühlung in einer Ausbeute von 85%; Krystalle aus h. W.; gibt bei 15 Minuten langem Erhitzen mit  $\text{POCl}_3$  im Bad von 75—80°, Abdestillieren des  $\text{POCl}_3$  unter stark vermindertem Druck, Schütteln des Rückstandes mit Eiswasser, Waschen mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg., W. u. Ä. *Triacetylgallussäurenitril*,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CN}$ ; mkr. Nadelchen oder Prismen vom F. 129—130° (korr.) aus w., 70% ig. A.; ll. in Chlf., Essigäther, w. A. und w. Bzl., l. in h. W.; sll. in Aceton, zwl. in Ä.; gibt in alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  keine Färbung. — *Gallussäurenitril* (*Gallonitril*),  $(\text{HO})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CN}$ , erhalten durch allmähliche Zugabe von 35 ccm 2-n. NaOH zur auf 0° abgekühlten Suspension von 5 g Trimethylgallussäurenitril in 25 ccm A., 1-stdg. Aufbewahren der Lsg. bei Zimmertemp., Ansäuern unter Kühlung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Ausäthern, Waschen und Verdunsten des Ä.; farblose Nadeln aus h. W., die in lufttrocknem Zustand 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  enthalten; schm. beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 223° (korr.) zu einer dunkelbraunen Fl.; sll. in A., Aceton, Essigäther, etwas schwerer l. in Ä.; swl. in Chlf.; gibt in alkoh. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  tiefblauviolette Färbung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 611—23. 21/4. [10/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

FÖRSTER.

**Arminius Bau**, *Über das Verhalten des Amygdalins gegen Gärungsenzyme*. Vf. untersucht die *Saazhefe* und den *Saccharomyces Ludwigii* Hansen auf ihr Verh. gegenüber *Amygdalin*. Die Gärverss. führten zu folgenden Ergebnissen. Die Saazhefe enthält *Amygdalase*, aber kein *Emulsin*. Hieraus erklärt sich vielleicht, daß die Saazhefe *Amygdalin* in geringerem Grade vergärt als *S. Ludwigii*. *S. Ludwigii* enthält *Amygdalase* und *Emulsin*. Nach CALDWELL und COURTAULD (Proc. Royal Soc. London 79. [B] 350; C. 1907. II. 620) wird *Amygdalin* nicht durch Maltose, sondern durch *Amygdalase* gespalten. Diese Annahme wird durch die Unters. des Vfs. gestützt. *S. Ludwigii* enthält keine Maltase, denn er vergärt nicht Maltase. Da er aber das *Amygdalin* spaltet, so muß geschlossen werden, daß der im *Amygdalin* enthaltene Zucker keine *Maltose*, sondern ein anderer Zucker  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  ist, der aus 2 *d-Glucose*-Bestandteilen zusammengesetzt ist. (Wchschr. f. Brauerei 34. 29—31. 27/1.; Biochem. Ztschr. 80. 159—62. 15/3.) SCHÖNFELD.



**A. Heiduschka und A. Panzer**, *Zur Kenntnis des Bixins*. Vf. haben Bixin sowohl nach der Methode VAN HASSELT (Rec. trav. chim. Pays-Bas 33. 192; C. 1911. I. 1061) wie nach der von RIFFART (Arch. d. Pharm. 249. 43; C. 1911. I. 1061) hergestellt und das Prod. aus den verschiedenen Lösungsmitteln (s. a. HERZIG, FALTIS, Monatshefte f. Chemie 35. 998; C. 1915. I. 149) umkristallisiert, um den Einfluß der Behandlung mit Aceton und des Krystallisationsmittels auf die prozentuale Zus. der Verb. festzustellen. Die nach RIFFART und VAN HASSELT hergestellten Bixine ergaben bei der Analyse Werte, die mit den von diesen Forschern angegebenen übereinstimmten. Aceton ist ein vorzügliches Reinigungsmittel für Bixin, doch ist es gleichgültig, ob die Acetonbehandlung vor dem endgültigen Auskristallisieren aus anderen Lösungsmitteln erfolgt oder nachher. Sehr vorteilhaft ist das Behandeln des Orleans (Ausgangsmaterial) mit Aceton. Das nach RIFFART hergestellte Bixin liefert nach Umkristallisieren aus Essigäther Analysenwerte, die mit denen VAN HASSELTS übereinstimmten. Auf Grund der Analyseergebnisse scheint es nicht möglich, zu beurteilen, welche der 4 Formeln des Bixins ( $C_{28}H_{34}O_5$ ,  $C_{29}H_{34}O_5$ ,  $C_{28}H_{30}O_4$ ,  $C_{28}H_{30}O_4$ ) richtig ist. Die Formeln mit dem höheren C-Gehalt besitzen aber eine größere Wahrscheinlichkeit. Bei der *Methoxylbest.* in den nach verschiedenen Methoden hergestellten Bixinen erhielten Vf. im Mittel 7,44% Methoxylgehalt. Aus Eg. und Essigäther umgelöstes Bixin ergab dagegen im Mittel 8,03% Methoxyl. Auf Grund dieser Ergebnisse halten Vf. die *Bixinformel*,  $C_{28}H_{30}O_4$ , für die wahrscheinlichste. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 546—54. 21/4. [14/2.] Würzburg.) SCHÖNFELD.

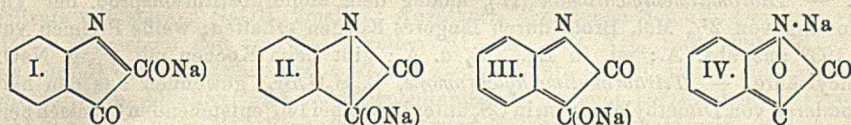
**Robert Kremann und Hermann Klein**, *Zur Kinetik der Furfurolbildung aus Pentosen (Arabinose)*. Vf. haben die B. von Furfurol aus Arabinose bei Ggw. von HCl, bezw.  $H_2SO_4$  bei 95° kinetisch untersucht. In Arabinoselsg. höherer H-Konzentrationen kann sich je nach den Umständen (die aber nicht regelbar sind) im Verlaufe der Rk. entweder ein positiver Katalysator A bilden (der die Furfurolbildung autokatalytisch beschleunigt) oder ein Katalysator B, der Nebenrk. beschleunigt, die zur Zers. der reagierenden Stoffe führen, so daß im letzteren Falle schließlich nur ein Drittel derjenigen Menge Furfurol gebildet zu werden scheint, die der ursprünglich vorhandenen Arabinosemenge entspricht. Dies Ergebnis steht jedoch nicht mit der *quantitativen Pentosenbestimmung* im Widerspruch, da bei dieser das gebildete Furfurol immer wieder abdestilliert wird. Es gelang nicht, die Natur der Katalysatoren zu ermitteln. Die beiden verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeitskurven rücken mit sinkender Säurekonzentration zusammen, um schließlich in eine einzige, einer Rk. erster Ordnung entsprechende Kurve zusammenzufallen. (Monatshefte f. Chemie 38. 63—75. 17/2. 1917. [9/11. 1916.] Graz. Chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

**M. Claasz**, *Über die Konstitution der blauen Isatinsalze*. Gegenüber der Auffassung HELLERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2757; C. 1917. I. 210), daß das vom Vf. dargestellte Sulfurylindoxyl- $\alpha$ -indolindigo seiner blauen Farbe wegen als N-Salz anzusehen sei, wird darauf hingewiesen, daß Hauptbedingung für die B. aller Verb., in denen direkte Bindung von Natrium mit Kohlenstoff oder Stickstoff eintritt, peinlichster Ausschluß von Feuchtigkeit, bei den C-Salzen sogar Fernhaltung von Luftsauerstoff ist, u. daß sich diese Salze des weiteren sofort mit Wasser zersetzen. Dagegen entstehen die Salze von RUHEMANN (Journ. Chem. Soc. London 95. 986; C. 1909. II. 434), von v. BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3041. 49. 1268; C. 1913. II. 1976; 1916. II. 177) und von CLAASZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1411; C. 1916. II. 490) sämtlich in wss. Lsg. durch Natronlauge und sind auch in wss. Lsg. bis zu einem gewissen Grade haltbar. Dieser Umstand beweist, daß



solche wasserlöslichen blauen Salze keine N-, bzw. C-Salze sein können, so daß für die Konstitution nicht die Farbe, sondern die chemischen Eigenschaften entscheiden. Demnach können die Salze nur O-Salze sein.

Von O-Salzen sind drei denkbar. Ein  $\alpha$ -O-Salz (Formel I.) und zwei  $\beta$ -O-Salze (Formel II. und III.). Das  $\beta$ -O-Salz (II.) wird aus N-Isatinsilber und Benzoylchlorid in feuchtem Benzol gewonnen. Für die B. desselben nimmt Vf. an, daß zunächst N-Benzoylisatin entsteht, das sich am  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Kohlenstoff hydroxyliert. Die Abspaltung von Benzolsäure kann nun mit dem  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Kohlenstoff stattfinden, wodurch Isatin oder Isatol entstehen. Da Isatol das Hauptprodukt ist, scheint die p-Kondensation die bevorzugte zu sein. Infolge seiner Farbe steht die Kohlenstoff-Stickstoffbindung des Isatols außer Zweifel, ebenso lagert sich das blaue N-Isatinnatrium in wss. Lsg. in O-Isatinnatrium um, indem die Farbe nach Gelbrot umschlägt. Für die blauen ohne Farbumschlag in W. löslichen Isatinsalze bleibt also nur die dritte Form (Formel III.) übrig, die  $\beta$ -Form mit chinoidem Kern. Die Farbvertiefung nach Blau hängt mit der Vermehrung oder Verstärkung chromophorer Gruppen zusammen.



Die tiefblauschwarze Farbe des N-Isatinnatriums ist darauf zurückzuführen, daß die Farbvertiefung bei B. des N-Isatinnatriums von Rot nach Schwarzblau, nicht der Ausdruck einer einfachen Salzbildung ist, sondern daß infolge einer inneren betainartigen Absättigung chinoider Bindungen entstehen. Der negative Aminstickstoff wird infolge Absättigung mit Natrium stark positiv und damit befähigt, mit dem para-ständigen ungesättigten Carbonylsauerstoff unter Salzbindung in fünfwertigen Ammoniumstickstoff überzugehen, wodurch sich ein inneres Salz (Formel IV.) bildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 511—15. 21/4. [5/1.] Danzig. Organ-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.)

FÖRSTER.

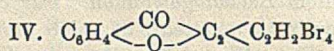
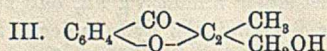
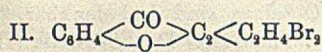
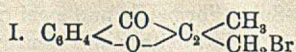
#### H. Simonis und L. Herovici, Über Bromsubstitutionsprodukte von Chromonen.

Es wurde die Einw. von Brom auf 2,3-Dimethylchromon untersucht. Es zeigte sich, daß beim Arbeiten in der Kälte u. bei Verwendung von organ. Lösungsmitteln (Bzl. oder  $CS_2$ ) unabhängig von der gewählten Brommenge nur Addition unter B. des labilen Dimethylchromondibromids,  $C_{11}H_{10}O_2Br_2$ , eintritt. Eine Substitution erfolgte nur beim Arbeiten in der Hitze, wobei das Halogen in den Pyronkern geht. Für den Endefekt zeigte sich die Ggw. von Überträgern oder vom Sonnenlicht von geringerer Bedeutung; von wesentlichem Einfluß auf das Ergebnis ist nur die Menge des angewandten Broms, sowie die Höhe der Reaktionstemp. Bei dieser Arbeitsweise wurden Gemische von einfach bis vierfach gebromten Produkten erhalten.

Bromierung in Bzl.-Lsg. bei  $80^\circ$  im offenen Kolben unter Rückfluß ergab ein Monobromdimethylchromon der Formel I. und ein Dibromdimethylchromon der Formel II.; in beiden sind Wasserstoffe der Methylgruppen durch Brom ersetzt. Der Beweis für den Eintritt des Broms in die Seitenkette konnte durch Spaltung der Reaktionsprodd. mit 4%ig. NaOH erbracht werden, die bei beiden Bromprodd. zur bromfreien Salicylsäure führte. Bei der Bromierung des Dimethylchromons in  $CS_2$  unter Druck bei  $140^\circ$  wurden 2, bzw. 4 oder 10 Mol. Brom angewandt. Während beim Arbeiten mit 2 Mol. als Hauptprodukt das obige Monobromdimethylchromon entstand, traten beim Arbeiten mit überschüssigem Brom im Maximum 4 Atome Brom in das Dimethylchromonmolekül ein; es bildeten sich hierbei 2 isomere



*Tetrabromdimethylchromone*,  $C_{11}H_6O_2Br_4$ , und 2 *Tribromdimethylchromone*,  $C_{11}H_7O_2Br_3$ , deren Trennung durch fraktionierte Krystallisation gelang. Auch in den Tri- und Tetrabromprodukten befindet sich ein Teil des Broms in den Seitenketten.



Experimenteller Teil. *Monobrom-2,3-dimethylchromon*, (I.) erhalten durch 2–3-stünd. Kochen von Dimethylchromon mit Brom (1 Mol.) in Bzl. unter Rückfluß bis zum Nachlassen der HBr-Entw. und Eindampfen des Filtrats auf  $\frac{1}{3}$  seines Volumens; schneeweiße Krystalle von F. 171–172° aus A.; ll. in Chlf., Aceton u. Bzl., weniger l. in Ä., Eg. u. CS<sub>2</sub>; reizt die Augen zum Tränen; wird bei kurzem Kochen unter B. von Salicylsäure gespalten; gibt bei mehrstünd. Kochen seiner alkoh. Lsg. mit alkoh. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. ein Prod. der Zus. des *Oxydimethylchromons* (III.), l. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Gelbfärbung; besitzt angenehmen Geruch; etwas l. in sd. W. — *Dibromdimethylchromon* (II.), analog dem Monosubstitutionsprod. bei Verwendung von 2 $\frac{1}{2}$  Mol. Brom durch längeres Kochen erhalten; weiße Prismen vom F. 193° aus abs. A.; wl. in Eg., CS<sub>2</sub> u. Ä.; gibt beim Kochen mit 4%ig. NaOH Salicylsäure. — *Tetrabromdimethylchromone*,  $C_{11}H_6O_2Br_4$ , gewonnen aus den beim Bromieren von Dimethylchromon in CS<sub>2</sub> unter Druck bei 140° entstehenden Gemisch beim Auskochen mit A., in dem sie wl. sind; wurden durch A. in 2 Isomere getrennt, ein in sd. A. swl. vom F. 245°, das in Nadeln aus Bzl. krystallisiert, und ein in A. u. anderen Lösungsmitteln etwas leichter l. Isomeres vom F. 215°. Für das letztere wurde durch Kochen mit 4%ig. NaOH, wobei bromfreie Salicylsäure erhalten wurde, die Konst. der Formel IV. ermittelt. — *Tribromdimethylchromone*,  $C_{11}H_7O_2Br_3$ , dargestellt aus den beim Erhitzen von Dimethylchromon mit überschüss. Brom in CS<sub>2</sub> mit 140° unter Druck im Rohr abgeschiedenen Krystallen durch Auflösen in sd. A. u. fraktionierte Krystallisation aus Bzl. der Fraktion vom F. 145–165° in 2 Isomeren vom F. 185 u. 168°. Das Trimethylchromon vom F. 168° bildet Prismen; l. in Aceton, wl. in Chlf. u. Ä., in k. Eg. u. A., das Isomere vom F. 185° bildet in Aceton wl. farblose Nadeln; heiße alkoh. Lsg. beide Tribromide geben mit KOH orange Färbungen, wobei sich KBr abspaltet. — Ungetrennte Substanzgemische geben bei der völligen Hydrolyse durch sd. 4%ig. Alkali bromhaltige Salicylsäure, wodurch der gleichzeitige Eintritt von Brom in den Benzolkern bewiesen ist. Die Lsgg. nehmen hierbei tiefbraune Färbung an, was die Ggw. vom Körper mit Aldehydcharakter in den Verseifungsprod., mithin auch der Gruppierung —CHBr<sub>2</sub> in den Polybromiden vermuten läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 646–52. 21/4. [6/3.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochsch.) FÖRSTER.

P. Karrer, *Über die Brechwurzelalkaloide*. II. Das in der I. Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2057; C. 1916. II. 920) beschriebene *Dehydroemetin* zeigte sich identisch mit dem von CARR und PYMAN (Journ. Chem. Soc. London 105. 1591; C. 1914. II. 787) dargestellten *Rubremetin*; es läßt sich aus verd. NaOH unzers. umkrystallisieren und wird aus der wss. Lsg. durch starke NaOH einfach ausgesalzen. Für die Zus. des Dehydroemetins nimmt der Vf. jetzt die Formel  $C_{19}H_{33}N_2O_4J$ , also 1 H mehr im Mol. an. Die neue Formel, die nur 7 H-Atome weniger hat als das Emetin, wird der Auffassung gerecht, wonach bei der Oxydation des Emetins zum Dehydroemetin 2 Tetrahydroisochinolinkerne oxydiert werden, von denen der eine ein sekundäres N-Atom, der andere ein tertiäres, 2 Ringen zugleich angehörendes N-Atom enthält. Im Gegensatz zu den ergebnislosen Reduktionsverss. CARRS und



PYMANS wurde festgestellt, daß das Dehydroemetin sich sowohl in saurer als in alkalischer Lsg. ziemlich leicht reduzieren läßt, wobei verschiedene Reduktionsprodukte erhalten wurden. Bei Reduktion in saurer Lsg. mit Zinkstaub wurde eine schneeweiße Substanz von der Zus. des Emetins,  $C_{29}H_{40}N_2O_4$ , erhalten, die *Isoemetin* genannt wird. Sie unterscheidet sich von Emetin außer in anderen Punkten in der Farbrk. mit Diazosulfanilsäure; Isoemetin kuppelt schon in neutraler Lsg., worauf bei Sodazusatz klare Lsg. eintritt; beim Ansäuern schlägt die Farbe in Tiefblauviolett um. Die Substanz konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Bei Behandlung mit Jodmethyl und Soda wurde unter vollständiger Methylierung das *N-Methylisoemetindijodmethylat*,  $C_{29}H_{39}N_2O_4 \cdot CH_3(CH_2)_2$ , erhalten. — Emetin und Isoemetin zeigen sich bei intravenöser Injektion annähernd gleich giftig; bei subcutaner Injektion wurde von Mäusen von dem Isoemetin ungefähr das 4-fache der Emetindosis vertragen.

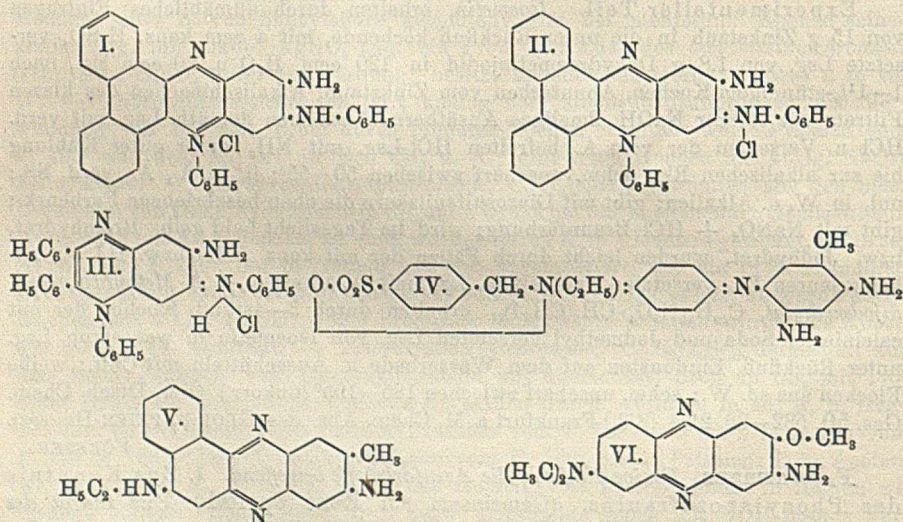
Experimenteller Teil. *Isoemetin*, erhalten durch allmähliches Eintragen von 15 g Zinkstaub in die unter Rückfluß kochende, mit 4 ccm konz.  $H_2SO_4$  versetzte Lsg. von 1,8 g Dehydroemetinjodid in 120 ccm  $H_2O$  u. 20 ccm Eg., nach 1—1½-stündigem Kochen, Abnutschen vom Zinkstaub, Alkalischemachen des klaren Filtrats mit starker NaOH, 2maliges Ausäthern, Ausziehen der äth. Lsg. mit verd. HCl u. Versetzen der vom A. befreiten HCl-Lsg. mit  $NH_3$  unter guter Kühlung bis zur alkalischen Rk.; schm. unscharf zwischen 50—55°; ll. in A., Ä., verd. SS.; unl. in W. u. Alkalien; gibt mit Diazosulfanilsäure die oben beschriebene Farbenrk.; gibt mit  $NaNO_2 + HCl$  Braunfärbung; wird im Tageslicht bald gelb. Bromhydrat, bzw. Jodhydrat, wurden leicht durch Fällen der mit konz. HBr, bzw. HJ bis zur kongosauren Rk. versetzten, wss.-alkoh. Lsg. mit Ä. erhalten. — *N-Methylisoemetindijodmethylat*,  $C_{29}H_{39}N_2O_4 \cdot CH_3(CH_2)_2$ , erhalten durch 3—4stünd. Kochen der mit calcinierter Soda und Jodmethyl versetzten Lsg. von Isoemetin in wss.-alkoh. Lsg. unter Rückfluß, Eindunsten auf dem Wasserbade u. Ausschütteln mit Chlf.; weiße Flocken aus sd. W.; schm. unscharf zwischen 185—195° (unkorr.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 582—86. 21/4. [3/3.] Frankfurt a. M. Chem. Abt. des GEORG-SPEER-Hauses).

FÖRSTER.

F. KEHRMANN, *Einige Notizen, die Azinfarbstoffe betreffend*. I. Zur Kenntnis des Phenylaposafranins. (Gemeinsam mit René Speitel.) Das Sulfat des *Phenylaposafranins* wird neben einem blauen Prod. erhalten, wenn man Pseudomaueinacetat in schwefelsaurer Lsg. mit  $NaNO_2$  bei 0° diazotiert, die Diazolsg. in A. einträgt und sich selbst überläßt, bis der A. verdunstet ist. Aus dem Sulfat gewinnt man in wss. Lsg. mittels  $NaNO_2$  das rohe Nitrat. Aus diesem stellt man zur weiteren Reinigung durch Lösen in A., fraktionierte Fällung mit NaOH und vorsichtiges Verdünnen mit W. die freie Base in krystallinischem Zustand dar. Letztere führt man durch Lösen in w. W. unter Zusatz der zur Lsg. eben hinreichenden Menge  $HNO_3$  in das reine Nitrat über, das sich in messingglänzenden Nadeln ausscheidet und aus h. A. umkrystallisiert werden kann. — Beim Erhitzen von Phenylaposafranin mit Anilin und Anilinchlorhydrat auf etwa 180° entsteht neben dem von KEHRMANN und SSAPOSCHNIKOW bereits früher auf diesem Wege erhaltenen Chlorid des 2,3-Dianilinophenylaposafranins auch in geringer Menge das von FISCHER und HEPP beschriebene *symm. Diphenylphenosafranin* in Form seines salzsauren Salzes, das in sehr viel sd. W. etwas mit blauer Farbe l. ist. — II. Über die Konstitution des Anilinoderivates aus 2-Aminoflavindulin. (Gemeinsam mit Max Weilenmann.) Dem von KEHRMANN und STOFFEL aus Anilin und dem 2-Aminoderivat des Flavindulins (Phenylphenanthrophenazonium) erhaltenen Farbstoff ist die Formel I. zuerteilt worden. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Formel wird durch die Synthese des Farbstoffs aus Phenanthrenchinon und 4,6-Dianilino-m-phenylendiamin erbracht. Dem einsäurigen Salze kommt nach der heutigen



Auffassung wahrscheinlich die p-chinoide Formel II. zu. Ein analoger Farbstoff entsteht aus Benzil und Dianilino-m-phenylendiamin. — *Chlorid des Anilinoderivates des 2-Aminoflavindulins* (I., bezw. II.). Man gibt 1 Mol. 4,6-Dianilino-m-phenylendiamindichlorhydrat zu einer h. Eg.-Lsg. von etwas mehr als 1 Mol. Phenanthrenchinson und fügt, sobald sich die violettrote Farbe der Lsg. nicht mehr vertieft, viel verd. HCl hinzu. Metallgrünlänzende Blätter. — *Chlorid*,  $C_{32}H_{25}N_4Cl$  (III.). Aus Benzil, Dianilino-m-phenylendiamindichlorhydrat in h. Eg. Metallgrüne Nadeln aus W. und etwas HCl. — Das Chlorid gibt in wss. Lsg. mit Soda die *freie Base* in Form ihres *Anhydrids*,  $C_{32}H_{24}N_4$ . Metallisch grüne Blättchen aus Bzl.; F. 235°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit blaugrüner Farbe, die beim Verdünnen mit W. erst reinblau und dann rotviolett wird. — *Nitrat*,  $C_{32}H_{25}O_3N_5$ . Messingglänzende Nadeln, wl. in k. W. — *PtCl<sub>4</sub>-Salz*,  $(C_{32}H_{25}N_4Cl)_2PtCl_4$ . Dunkelrotes, bronzeglänzendes Pulver; fast unl. in W. — *Bichromat*,  $(C_{32}H_{25}N_4)_3Cr_2O_7$ . Rotbraunes Pulver; unl. in W.



III. Einige Beobachtungen über Indamine. (Gemeinsam mit **Wladislaus Poplawski**.) Die Vff. haben einige aromatisch substituierte Indamine dargestellt, um festzustellen, ob durch Einführung von Aryl in die Aminogruppe eine für die technische Verwertung dieser Farbstoffe genügende Verbesserung der tinktoriellen Eigenschaften, insbesondere der Licht- und Säurebeständigkeit, zu erzielen ist. Die neuen Farbstoffe sind hinreichend waschecht, lassen aber bezüglich der Säurebeständigkeit und der Lichtechtheit zu wünschen übrig. — *p'-Nitroso-p-acetaminodiphenylamin*,  $ON \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Rotbraune Nadeln aus A., F. etwa 218° (Zers.). — *Indamin aus Nitrosoacetaminodiphenylamin und m-Toluylendiamin*,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH^4 \cdot C_6H_4^1 \cdot N^1 : C_6H_4^4 : N^1 \cdot C_6H_2(CH_3)^8(NH_2)_2^{4,6} + HCl$ . Man bringt die Komponenten in alkoh. Lsg. in Ggw. von etwas Essigsäure bei etwa 30° zur Rk. und fällt mit NaCl. Dunkelblaues Krystallpulver aus W. durch NaCl; l. in W. und A. mit blauer Farbe; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit fuchsinroter Farbe, die beim Verdünnen mit W. über Grün u. Blau in Rot übergeht. — *Indamin aus p-Nitrosodiphenylamin und m-Toluylendiamin*,  $C_6H_5 \cdot N : C_6H_4 : N \cdot C_6H_2(CH_3)(NH_2)_2 + HCl$ . Aus den Komponenten in A. bei 60°. Gleich in seinen Eigenschaften völlig der vorhergehenden Verb. — *Indamin aus Nitrosoäthylbenzylanilinsulfosäure und p-Toluylendiamin*,  $C_{32}H_{24}O_3N_4S$  (IV.). Aus den Komponenten in verd. A. bei 60° in Ggw. von Essigsäure. Metallgrüne Krystalle; swl. in W., etwas leichter l. in A.;



l. in NaOH mit roter Farbe, in konz.  $H_2SO_4$  mit gelbbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit W. in Rot übergeht. — *Azin aus Nitrosoäthyl- $\alpha$ -naphthylamin und m-Toluyldiamin (V).* HCl-Salz,  $C_{19}H_{18}N_4$ , HCl. Man erwärmt 3 Mol. des Chlorhydrats der Nitrosobase und 2 Mol. Diamin in 50%ig. Essigsäure bis zur vollständigen Lsg., fällt aus der mit W. verd. Lsg. die freie Base durch  $NH_3$  und führt diese durch Einleiten von HCl in die Bzl.-Lsg. in das salzsaure Salz über. Metallisch grüne Krystalle aus A.; l. in W. und A. mit fuchsinroter Farbe und orange-gelber Fluorescenz; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit grüner Farbe, die auf Zusatz von W. in Violett u. dann in Rot übergeht. — *Indamin aus Acetaminonitrosodiphenylamin und 1,2,4-Diaminoanisol*,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6H_4 : N^1 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)^2(NH_2)^{4,6} + HCl$ . Aus dem Chlorhydrat des Diaminoanisols, das man bei der Reduktion des entsprechenden Dinitrokörpers durch Sn und HCl erhält, mittels der Nitroverb. in alkoh.-essigsaurer Lsg. bei 60°. Violettblaues Krystallpulver. — *Azin aus Nitrosodimethylanilin und Diaminoanisol (VI).* Man gibt zu einer wss. Lsg. von Diaminoanisolchlorhydrat eine wss. Lsg. von Na-Acetat und eine 60° w. Lsg. von Nitrosodimethylanilin, verd. nach einstündigem Stehen mit W., säuert mit Essigsäure an, erwärmt 12 Stdn. unter Durchleiten von Luft auf dem Wasserbade und fällt dann die Base mit  $NH_3$ . Braunrote, schwach metallglänzende Nadeln aus Bzl.; enthält Krystallbenzol; F. 258°. Konz.  $H_2SO_4$  löst zu einer dichroitischen, in dünner Schicht olivgrün, in dickerer rot erscheinenden Fl., deren Farbe beim Verdünnen mit W. über Blau und Violett in Rot umschlägt. Das Azin addiert in Nitrobenzol leicht Dimethylsulfat. Aus der wss. Lsg. des *Additionsprod.* erhält man durch Neutralisieren mit  $HNO_3$  und Aussalzen mit  $NaNO_3$  das *entsprechende Nitrat* und aus diesem das Chloroplatinat,  $(C_{16}H_{19}ON_4Cl)_2PtCl_4$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 554—63. 21/4. [15/2.] Lausanne. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

## Physiologische Chemie.

Friedl Weber, *Die Messung der Plasmaviscosität lebender Pflanzenzellen.* Zusammenfassende Besprechung der Ergebnisse der Unterss. des Vfs. und anderen Forscher. (Naturwissenschaften 5. 56—59. 26/1. Graz.) SCHÖNFELD.

Siegfried Skraup, *Erwiderung auf die Bemerkungen von Werner Schulemann zu meiner Arbeit: „Über Vitalfärbung mit einfachsten Farbstoffen und ihre Fixierung.“* Antwort auf die von SCHULEMANN (vgl. S. 1008) geübte Kritik. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 641—45. 21/4. [21/3.] Würzburg.) SCHÖNFELD.

B. Fosse, *Ursprung und Verteilung des Harnstoffs in der Natur. Anwendung neuer, auf der Verwendung von Xanthidrol beruhender Methoden zur Analyse des Harnstoffs.* (Ann. Inst. Pasteur 30. 642—76. Nov.; 739—55. Dez. 1916. — C. 1917. 1. 411.) DÜSTERBEHN.

F. W. Neger, *Der Blutungssaft der Bäume und seine Ausnutzung als Zuckerquelle.* Vf. erörtert die Möglichkeit der Zuckergewinnung aus dem Blutungssaft der Bäume. (Naturwissenschaften 5. 119—23. 23/2. Tharandt.) SCHÖNFELD.

E. Richards Bolton und Dorothy G. Hewer, *Brasilianische Ölsaaten.* Angaben über die Kennzahlen (a des Fruchtfleisches und b der Kerne) folgender Fette. 1. Palmen.



Botanischer Name	Elaeis Guinensis						Astrocaryum vulgare	
Einheimischer Name	Caiaué von Manáos		Caiaué von Amazonas		Afrikanische Feigen zum Vergleich		Tucum Aouara Palm	
	a	b	a	b	a	b	a	b
F. . . . .	22—30	28,5—30,2	24—30,5	28,0—31,0	25—38	24—28	27,0—35,0	29,4—32,5
E. . . . .	21,9	27,3	—	27,8	—	25,0	—	28,6
VZ. . . . .	197,1	231,4	—	220,2	200,6	246,9	220,2	240—245,2
Refraktion bei 40°	48,5	40,5	51,5	42,7	43,5	36,9	52,5	36,3—37,5
Jodzahl . . . . .	78,1	25,5	88,3	31,6	55,0	17,2	46,4	12,2—13,91
Freie Fettsäuren .	29,8	0,55	20,5	0,33	40,0	6,0	43,8	0,54—1,65
Unverseifbares .	—	—	—	—	—	—	0,75	—

Botanischer Name	Astro-caryum vulg. Sp.	Acrocomia selerocarpa		Maximiliana Regia	Cocos Syagrus		Attalea Funifera	Oenocar-pus Batava
Einheimischer Name	Muru-muru	Paraguay Palme		Anajá cokerite	Piririma		Babassú	Patana
	b	a	b	b	b	b	b	a
F. . . . .	33—34	—	21—25,8	26—28,5	23—29	23—28,7	22,2—26,1	—
E. . . . .	32,5	24,9	19,4—24,9	—	26,8	—	22,7	7,0
VZ. . . . .	237,0	189,8	237—246	240,9	252,2	—	246,9	191,8
Refraktion bei 40°	36,8	40,5	37,2—40,1	38,3	37,4	36,2	37,1	52,5
Jodzahl . . . . .	12,4	77,2	16—30	16,56	12,5	13,4	16,3	78,2
Freie Fettsäuren .	0,36	55,8	0,4—4,7	0,33	3,2	2,97	2,80	0,48
Unverseifbares .	—	—	—	—	—	—	—	1,1

## 2. Verschiedener Ölsaaten.

Botanischer Name	Virola Bicuhyba	Myristica Platyperma	Pentaclethra filamentosa	Pentaclethra macrophylla	Caryocar Sp.	—	Pachira Sp.	—	Carapa Guianensis	Omphalea Megacarpa
Einheimischer Name	Neuhuba	—	Paroacaxy	Maboula Panza, Attawa	Suari- oder Pekaanüsse	Marins, Mar-fim vegetal.	Mamurana, Manguba	Mahubarana	Andiroba	Cayeté
F. . . . .	41,7 bis 43,3	41 bis 42,5	—	18,4	30,5 bis 37,0	f.	18—40	40—44	zum Teil bei 15° f.	f.
E. . . . .	40,0	39,8	14,0	14,4	28,6	unter 0	—	—	—	—
VZ. . . . .	220,3	239,5	177,0	181,3	197,6	196,2	206,7	245,1	197,0	192,2
Refraktion bei 40°	50,9	37,1	52,8	57,8	46,2	90,3	47,2	41,5	50,0	58,4
Jodzahl . . . . .	14,1	4,98	68,96	100,4	41,86	124,2	41,7	20,98	62,2	115,8
Freie Fettsäuren .	17,5	3,72	0,20	0,08	0,10	8,7	3,57	22,0	18,6	0,10
Unverseifbares .	3,2	—	—	1,37	—	—	—	4,0	0,56	0,49
D. <sup>15</sup> . . . . .	—	—	—	0,917	—	—	—	—	—	0,9218

(The Analyst 42. 35—45. Febr. 1917. [6/12.\* 1916.]

RÜHLE.



**J. Urban, Über Alkalien in den Rübenpflanzen.** Wie der Zuckergehalt, N-Gehalt und andere Merkmale der Rübe unterliegt auch der Alkaligehalt der Wurzel und des Krautes der Fluktuationsvariabilität, die in der vorliegenden Arbeit auch für die Nachkommenschaft derselben Samenrübe nachgewiesen wurde. Die Unters. von 71 solcher Rüben Mitte August, also in der Zeit der größten Blattentwicklung, ergab (%):

	im Mittel	höchster	kleinster Wert
K <sub>2</sub> O-Gehalt der Wurzel . . . . .	0,208	0,301	0,135
Na <sub>2</sub> O-Gehalt der Wurzel . . . . .	0,058	0,150	0,018
K <sub>2</sub> O-Gehalt der Trockensubstanz des Krautes	2,14	3,13	1,35
Na <sub>2</sub> O-Gehalt der Trockensubstanz des Krautes	7,54	12,33	5,88.

Im Durchschnitte einer großen Reihe von untersuchten Rüben wurde beobachtet, daß, je größer der Na<sub>2</sub>O-Gehalt der Wurzel war, u. je mehr Na<sub>2</sub>O im Verhältnisse zum K<sub>2</sub>O die ganze Rübenpflanze enthielt, desto zuckerärmer die zugehörigen Rübenwurzeln waren. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 41. 415—20. April. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.) RÜHLE.

**B. W. Challinor und A. R. Penfold, Chemische Prüfung des Öles des australischen Dugong.** Es sind pflanzenfressende Säugetiere, auch Seekühe (Sea cows) genannt (Ordnung Strenia, Art Halicore). Die Farbenk. nach TORTELLI u. JAFFE gibt das Öl nicht. Unterss. über das Öl sind bereits von MANN (Chem. and Drug. 63. 939 [1903]) und von LIVERSEGE (The Analyst 29. 210; C. 1904. II. 722) angestellt worden. Die von beiden gefundenen Werte sind nachstehend mit angegeben;

	Vf.	MANN	LIVERSEGE
D. <sup>15,5</sup> . . . . .	0,9161	0,9203	unter 0,920
Refraktionsindex bei 30° . . . . .	1,4628	1,4661 (25°)	—
Refraktion bei 25° . . . . .	—	60,3	—
Polarisation, im 2 dem-Rohr . . . . .	-0,21°	—	-0,1°
Jodzahl . . . . .	64,26	66,6	—
SZ. . . . .	0,31	4,7	5
Freie S. als Ölsäure (%). . . . .	0,15	2,39	2,5
VZ. . . . .	200,3	197,5	—
Unverseifbares (%). . . . .	0,61	3,74	0,9.

Für die freien SS. fanden Vf.: Refraktionsindex bei 40° 1,4499, D.<sup>40</sup><sub>18</sub> 0,8811, D.<sup>40</sup><sub>40</sub> 0,8867, F. 35—36°, E. 33°, Jodzahl 66,19, VZ. 180,4, mittleres Mol.-Gewicht 310,43, in Ä. unl. Polybromide 0,77%.

Für die festen und fl. SS. getrennt wurden gefunden:

	fest	flüssig
Refraktionsindex . . . . .	1,4390 bei 60°	1,4567 bei 30°
Polarisation (2 dem-Rohr). . . . .	—	-0,18 bei 23°
D. . . . .	0,8911 bei 60°	0,8999 bei 15°
F. . . . .	51°	—
Jodzahl . . . . .	4,63	92,58
VZ. . . . .	207,49	202,37
Mittleres Molekulargewicht . . . . .	269,89	276,7.

(Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 192—95. 28/2. 1917. [15/11.\* 1916].)

RÜHLE.



L. H. Chernoff, Arno Viehoveer und Carl O. Johns, *Ein Saponin aus Yucca filamentosa*. Aus dem Wurzelstock von *Yucca filamentosa* wurde durch Extraktion mit h. A. ein aschefreies und amorphes Saponin dargestellt, dessen Analyse und Molekulargewichtsbest. der Formel  $C_{24}H_{40}O_{14}$  entspricht. Die hämolytische Wrkg. ist sehr stark, die Oberflächenspannung einer Lsg. von 100 mg des Saponins in 1 l LOCKESCHER Lsg., nach der MORGANSCHEN Tropfmethode bestimmt, betrug 56,69 Dynen pro cm. — Bei mehrstündigem Erhitzen mit 4%ig.  $H_2SO_4$  erhält man ein Sapogenin, das durch nochmaliges Erhitzen mit 6%ig.  $H_2SO_4$  und schließlich durch Umkrystallisieren aus verd. Aceton oder verd. A. gereinigt wurde. Feine Krystallnadelchen, F. 175°. Mol.-Gew., mittels Gefrierpunktsbest. in Phenollag. festgestellt, 255.

Außer dem Sapogenin wurde in der Spaltlg. Glucose mit Sicherheit nachgewiesen, und die Ggw. von Glykuronsäure durch qualitative Proben wahrscheinlich gemacht. Das Saponin ist in Form brauner, amorpher Massen in den Fibrovascularbündeln der Wurzeln und der Blätter der Pflanze angehäuft. (Journ. of Biol. Chem. 28. 437—43. Januar 1917. [27/11. 1916.] Geneva. Chem. Lab. of the Boston Floating Hospital and the New York Experim. Station.)  
RIESSER.

F. A. Coombs, F. Alcock und A. Stelling, *Vergleichende Prüfungen mit Mangrove und der Rinde australischer Akazie* (Adelaiderinde von *Acacia pycnantha*). Drei Mangroverinden des Handels (1. von *Ceriops condolleana*, 2. von *Rhizophora mucronata* und 3. von *Brugiera gymnorrhiza*) ergaben für die:

	1.	2.	3.
Äthylacetatzahl . . . . .	20—25	7	4
Alkoholzahl . . . . .	0	0	11, 12, 24
Gallussäurezahl . . . . .	0,785, 0,738	0,600, 0,595	0,450, 0,385
	0,692, 0,657	0,501, 0,479	0,381, 0,359.

Die Mehrzahl der Mangroverinden aus Deutsch-Ostafrika ist der gleichen Herkunft, wie die obengenannten australischen Rinden (vgl. PÄSSLER, Collegium 1912. 130; C. 1912. I. 1597). Die Gerbstoffe in Akazien- und Mangroverinden scheinen in mehreren Molekularzuständen zu bestehen, ausgehend vom einfachsten bis zum unl. Phlobaphen oder Rot, die nach PROCTER wahrscheinlich Anhydride der entsprechenden Gerbsäuren sind. Die vergleichende Prüfung wurde durch Anstellung von Gerbvvers. ausgeführt, worüber eingehend berichtet wird, unter Angabe der bei der chemischen und physikalischen Prüfung des dabei erhaltenen Leders gewonnenen Werte. Es schwankten bei je vier Prüfungen dieses Leders von:

	Akazien-	Mangroverinde
W. . . . .	14	14
Gesamtlösliches . . . . .	16,54—20,05	15,91—20,31
Nichtgerbstoffe . . . . .	1,93—3,24	1,36—2,85
Tannin . . . . .	14,61—16,94	14,55—18,42
Hautsubstanz . . . . .	42,59—45,40	38,89—40,33
Grad der Gerbung . . . . .	50,43—54,97	62,83—80,23
Gebundenes Tannin . . . . .	22,11—24,06	25,36—31,20.

(Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 188—92. 28/2. 1917. [15/11.\* 1916.]) RÜHLE.

K. Dinter, *Deutschsüdwestafrikanische Duftstoffpflanzen*. Zusammenstellung der aromatisch und unangenehm riechenden Pflanzen Deutsch-Südwestafrikas. (Deutsche Parfümerie-Ztg. 3. 53—56. 15/3.)  
SCHÖNEFELD.



**W. Stehlik**, *Über die Wirkung von Röntgenstrahlen auf die Keimung des Rübensamens und das Wachstum der Zucker- und Futterrübe.* Die angestellten Verss. ergaben, daß eine mäßige Belichtung des Rübensamens das Wachstum fördert, eine stärkere es beeinträchtigt. (*Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen* 41. 424—27. April. Seméie bei Dobrovic. Samenzuchtstat.) RÜHLE.

**W. Berkowski**, *Wirkt eine Erhöhung des Kohlensäuregehalts der Luft günstig auf das Wachstum der Pflanzen?* Die angestellten Verss. ließen erkennen, daß erhöhter  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Luft weder auf das Aussehen, die Blühwilligkeit noch das Gewicht der untersuchten Pflanzen (*Ricinus*, *Coleus*, *Tagetes*, *Tomaten*) einen günstigen Einfluß gehabt hatte. (*Umschau* 21. 190—93. 3/3.) RÜHLE.

**H. Pellet**, *Der Einfluß des Abblattens auf die Entwicklung der Rübe.* Vf. gibt einen Auszug aus der Arbeit von MUNERATI, MEZZADROLI und ZAPPAROLI hierüber (vgl. *Staz. sperim. agrar. ital.* 48. 743; *C. 1916. I.* 308). (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist.* 33. 150—61. Jan.—Febr.—März 1916.) RÜHLE.

**H. Pellet**, *Über die Verteilung des reduzierenden Zuckers in der Rübe.* Es wurden einzelne Rüben analysiert, und zwar drei Proben von jeder Rübe, entnommen aus dem oberen, mittleren und unteren Teile der Rübe. Gefunden wurde reduzierender Zucker:

	obere	mittlere	untere
	Proben		
bezogen auf 100 Saft . . . .	0,11—0,17	0,12—0,17	0,13—0,18
bezogen auf 100 Zucker . . . .	0,64—1,56	0,69—1,42	0,73—1,59.

Die Verteilung zeigt somit wenig Unterschiede. Weiterhin ergab sich, daß Rüben eines Feldes mit in der Hauptsache gelben Blättern eine den Rüben mit grünen u. fast normalen Blättern sehr angenäherte Menge reduzierenden Zuckers enthielten. Der Gehalt der Rüben an reduzierendem Zucker ist von einem Zeitpunkte zum anderen u. je nach der Jahreszeit sehr wechselnd; Vf. kann jedoch nicht, wie dies SAILLARD tut, behaupten, daß die Rüben, bis sie zur Verarbeitung gelangen, den Gehalt daran verminderten u. zu gewissen Zeiten keinen reduzierenden Zucker mehr enthielten. Es ist möglich, daß die Rüben auf dem Höhepunkte der Reife nur sehr geringe Mengen reduzierenden Zuckers (0,04 auf 100) enthalten. Das Verf., das SAILLARD (*Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind.* 1915. 555; *C. 1915. II.* 1314) zur Best. des reduzierenden Zuckers in Rüben anwendet, ist fehlerhaft; seine Annahme, daß sich reduzierender Zucker in der Zeit während der Darst. des Rübenbreies u. des Preßsaftes bilden könne durch Inversion der Saccharose unter der Einw. der Invertase und der Luft, trifft nicht zu. Nach den Erfahrungen des Vfs. findet man stets zu jeder Zeit von der Ernte bis zum Ende der Fabrikation in wohl erhaltenen Rüben reduzierenden Zucker, zuweilen in mittleren (0,03—0,15), zuweilen in geringen Mengen (0,02—0,04). (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist.* 33. 161—69. Jan.—Febr.—März 1916.) RÜHLE.

**Oskar Baudisch**, *Über Nitrat- und Nitritassimilation. XII. O. Loew nochmals zur Erwiderung.* (Vgl. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45. 2879. 49. 1167; *C. 1912. II.* 1927. 1916. II. 184.) Kocht man eine wss. *Glucoselsg.* mit geringen Mengen eines *Fe-Salzes* und gibt zu der schwachgelben Lsg. reichlich feste Soda, so entsteht eine grüne Eisenfällung, die beim Erhitzen rasch in eine tiefbraunrot-violettstichige Lsg. übergeht. Die Lsg. enthält das Fe in maskierter Form, denn sie gibt auf Zusatz einer wss. *Hämatoxylinlsg.* keine Blaufärbung. Auch mit  $\text{H}_2\text{S}$  tritt zunächst



nur eine Grünfärbung auf, erst später scheidet sich Sulfid aus. Die Farbe der Lsg. weist auf eine innerkomplexe Bindung des Fe mit dem Zucker hin. Diese aus dem System Zucker-Eisen-Alkali gebildete „Reduktionslg.“ ist ganz indifferent gegen  $KNO_3$ , auch in der Siedehitze. Die Reduktionslg. reduziert dagegen sehr leicht Nitrite bis zu  $NH_3$ , bezw. *Aminen*. Man kann so *Nitrate von Nitriten in alkal. Lsg. trennen*. Das Fe wirkt höchstwahrscheinlich in der maskierten Form katalytisch, denn große Mengen  $KNO_2$  lassen sich mit wenig Fe vollständig reduzieren. Genau so wie Traubenzucker wirken *Mannose, Milchsucker und Lävulose*. Mannit und Saccharoselg. verhalten sich dagegen ganz indifferent. Für die innerkomplexe Bindung des Fe mit dem Zuckermol. ist also die Atomgruppierung  $\cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHO$ , bezw.  $\cdot CHOH \cdot CO \cdot CH_2OH$  erforderlich. Kocht man *Weinsäure* mit etwas  $FeSO_4$  und viel Soda, so entsteht eine dunkelblaugrüne Lsg. Diese innerkomplexe Weinsäure-Fe-Alkalilsg. enthält das Fe mit schwachen Kräften koordinativ gebunden, weil es mit wss. Hämatoxylin sofort Blaufärbung gibt.  $KNO_2$  wird durch die Weinsäure-Fe-Lsg. nicht reduziert. Beim Luftdurchleiten wird die Farbe der Zucker-Eisen-Alkaliverb. zu Bräunlichgelbrot aufgehellt. Die autoxydierte Verb. zeigte mit Hämatoxylin Blaufärbung und reduzierte weder Nitrate noch Nitrite. Gegen  $H_2S$  verhält sie sich wie die ursprüngliche Lsg. Die Reduktion des  $KNO_2$  mit der „Reduktionslg.“ geht über die *Stickstoffsäure*,  $H\{NO$ . Schüttelt man die „Reduktionslg.“ mit  $KNO_2$  in der Wärme und leitet  $CO_2$  durch die Fl., so entweicht aus der Lsg.  $NO$ , das über W. aufgefangen wird. Das Waschwasser gibt alle Rkk. auf  $HNO_2$ ; daneben kann auch  $NH_3$  nachgewiesen werden. Das  $NO$  ist als Zerfallsprod. der intermediär gebildeten Stickstoffsäure anzusehen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1148; C. 1916. II, 183). Schüttelt man eine  $KNO_2$ -Lsg. mit der „Reduktionslg.“ bis zum Verschwinden des Nitrits und dest. im Vakuum, so geht mit dem Wasserdampf eine flüchtige Verb. über. Das Destillat reagiert neutral; es reduziert alkal. Cu-Lsg. in der Kälte; auf Zusatz von  $KOH$  entweicht  $NH_3$ . Beim Verdampfen des Destillats resultieren gelbliche Kryställchen, die beim Erhitzen mit  $CaO$  intensive Pyrrolreaktion geben. Es sind also flüchtige *Aldehydamine* im Destillat enthalten. Das Verhalten der „Reduktionslg.“ erklärt Vf. folgendermaßen: Der N. des  $KNO_2$  kann sich koordinativ an das Fe-Atom binden, was eine Auflockerung des Mol. und Abspaltung von O bewirken kann, der oxydierend auf das Zuckermol. einwirkt. Bei  $KNO_3$  ist eine koordinative Bindung des N an das Fe-Atom nicht mehr möglich. Zum Schluß ergänzt Vf. seine Erwiderung an LOEW (vgl. l. c.). — Die *Komplexverb. Aldo- oder Ketoheiose-Eisenalkali* ist ein prinzipiell neues Reduktionsmittel und hat mit einer reduzierenden alkal. Zuckerlg. direkt nichts gemein. Man teilt eine Traubenzuckerlg. (Mannose, Lävulose, Lactose) in 2 Reagensgläschen. Zu dem einen gibt man eine Spur festes  $FeSO_4$ , kocht auf und versetzt mit festem Soda. Zu dem anderen Gläschen gibt man nur Soda. Beide Gläschen werden einige Minuten gekocht. Man gibt nun in beide Gläschen ca.  $\frac{1}{4}$  Tropfen Nitrobenzol und kocht auf. Abkühlen, Schütteln mit Ä. Einige Tropfen Ä. aus den beiden Gläschen gaben nach Schütteln mit Chlorkalklg. in einem Falle eine violette Schicht, im anderen Röhrchen keine Veränderung. Ohne Fe fand keine Reduktion zu Anilin statt. — Der experimentelle Teil ist im Original nachzusehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 652—60. 21/4. [24/3.] Hamburg. Chem. Lab. P. BEIERSDORF & Co) SCHÖNEFELD.

H. Pellet, *Über das beständige Vorkommen reduzierenden Zuckers in frischen Zuckerrüben*. Nach einem geschichtlichen Überblick über die Entw. der ganzen Frage nach dem V. reduzierenden Zuckers in Zuckerrüben werden die Verff. zur Best. des reduzierenden Zuckers und ihre Entw., sowie ihre Ergebnisse erörtert (vgl. Vf., Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sac. et Dist. 31. 409; C. 1914. I. 822).



Danach enthalten frische Zuckerrüben immer eine gewisse Menge reduzierenden Zuckers, die von 0,04—0,50, meist von 0,08—0,15 schwankt. Eine Beziehung zwischen dem Gehalte der Rüben an Zucker und an reduzierendem Zucker in 100 Saft besteht nicht, dagegen nimmt sehr oft der reduzierende Zucker bezogen auf 100 Saccharose ab, wenn die letztere zunimmt. Es besteht aber auch keine Beziehung zwischen dem Gehalte des Saftes an reduzierendem Zucker und dem Reifezustande der Rüben. Bleiben Rüben einige Tage nach der Ernte an der Luft liegen, so vermehrt sich der Gehalt an reduzierendem Zucker, bezogen auf 100 g Zucker nicht. Der Gehalt an reduzierendem Zucker schwankt je nach der Jahreszeit, den Ländern und den klimatischen Verhältnissen, unter denen die Rübe wächst. Wenn mehrere Forscher im Saft frischer Zuckerrüben keinen reduzierenden Zucker gefunden haben, so rührt dies daher, daß sie ungeeignete Verff. zu dessen Nachweis und Best. verwandt haben. Futterrüben scheinen im allgemeinen auf 100 Saft nicht mehr reduzierenden Zucker zu enthalten als Zuckerrüben; da sie aber weniger Saccharose enthalten, hat sich das Verhältnis jenes zu 100 dieser vermehrt. Indes können gewisse Futterrüben bei der Ernte verhältnismäßig beträchtliche Mengen reduzierenden Zuckers — bis zu 42 v. H. Saccharose — enthalten. Die Zuckerrübe enthält auch nach 5—6 monatlicher Aufbewahrung, wenn diese unter günstigen Bedingungen stattgefunden hat, nur etwa 0,13—0,18 g reduzierenden Zucker in 100 cem Saft bei einem Gehalte von 13—15 g Zucker in 100 cem Saft. Werden die Zuckerrüben erst mehrere Wochen nach der Ernte verarbeitet, so nimmt der Gehalt an reduzierendem Zucker zu, auf 0,5—0,8 und 1 auf 100 Zucker, und erkrankte oder verletzte Rüben können davon noch mehr enthalten. Im Mittel der ganzen Kampagne beträgt der Gehalt der Diffusionssäfte an reduzierendem Zucker etwa 1—1,3 auf 100 Zucker (vgl. nachfolg. Ref. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 59—92. Juli—August [9/7.\*]. 1914.) RÜHLE.

**H. Colin**, *Über die Gegenwart reduzierenden Zuckers in der Zuckerrübe*. Unter Bezugnahme auf die Erörterung PELLETs (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 30. 886; C. 1913. II. 724) hierüber, die ihm bei Anstellung seiner, theoretischen Zwecken, nämlich der Erforschung der B. der Saccharose dienenden Verss. noch unbekannt war, bespricht Vf. kurz die Ergebnisse seiner Unterss., die unbedingt für die Ggw. reduzierender Stoffe in der Rübe sprechen. Vf. verfuhr derart, daß er unmittelbar nach der Ernte den Saft in kleinen Anteilen in Ggw. von gefällttem  $\text{CaCO}_3$  im sd. 95%ig. A. eintrug und das Kochen dann noch einige Minuten fortsetzte. Es wurde dadurch eine völlige Zerstörung des Zellgewebes erreicht und die Bräunung des Preßsafts durch Oxydation, sowie die hydrolytische Zers. der Saccharose verhindert. Das Erschöpfen durch A. wurde noch durch Verreiben der M. im Mörser vollendet. Die erhaltenen alkoh. Lsgg. wurden vereinigt, unter vermindertem Druck eingeengt, der Rückstand mit neutralem Pb-Acetat geklärt, das überschüssige Pb mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt und mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  genau neutralisiert. Die erhaltene Lsg. ist unmittelbar fertig zur Prüfung im Polarimeter oder nach einem der üblichen Reduktionsverff. (Vgl. vorst. u. nachfolg. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 156—58. Febr.—März—April 1915.) RÜHLE.

**H. Pellet**, *Über die Bildung der Saccharose in der Rübe*. Vf. bemerkt, daß COLIN (vgl. vorst. Ref.) bestätigt, was Vf. und andere bereits früher durch ausgedehnte Unterss. festgestellt haben, und bespricht weitere Verss., die über die B. des Zuckers Aufklärung bringen sollten. Die aus den bisherigen, hierüber vorliegenden Unterss. zu ziehenden Schlüsse sind: die frische Rübe enthält immer eine gewisse Menge reduzierender Stoffe. Der reduzierende Zucker kann sich ohne Mithilfe der Blätter in krystallisierbaren Zucker umbilden (Rohr). Die Saccharose



bildet sich in der Dunkelheit in dem Blattgewebe der Rübe um, unabhängig von jeder Beziehung zwischen dem Blattapparat und dem Rübenstumpf (COLIN). Die Blätter enthalten sowohl in der Blattspitze als auch in den Blattstielen eine beträchtliche Menge reduzierender Stoffe. Neben dem krystallisierbaren Zucker, der in den Blättern bei Nacht mehr oder weniger verschwindet, gibt es auch oft eine merkliche Menge reduzierender Stoffe, die verschwindet, und der man Rechnung tragen muß. Die am Tage gebildete Menge krystallisierbaren Zuckers überschreitet oft 1 g u. erreicht 1,3 u. 1,5 g. Im übrigen stimmt Vf. völlig mit COLIN (l. c.) überein, der aus seinen Unterss. folgert, daß es scheint, daß die Rübe zu gleicher Zeit Saccharose, die aufgespeichert wird, u. reduzierenden Zucker, der sich polymerisiert, aus den Blättern empfängt; der Übergang dieser Zucker aus den Blättern in die Rübe regelt sich durch den osmotischen Druck beiderlei Zuckers in der Mischung. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 32. 159—65. Febr.—März—April 1915.)

RÜHLE.

H. Pellet, *Wie ist zu erklären, daß Rüben, die sozusagen keine Blätter mehr haben, reich an Zucker sind?* Die Tatsache, daß man in Italien Rüben ernten kann, die nach einer gewissen Zeit kaum noch Blätter haben und dennoch reich an Zucker sind, ist von MUNERATI, MEZZADROLI und ZAPPAROLI (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 85; C. 1915. I. 1081) näher untersucht worden; Vf. bespricht kurz die Ergebnisse dieser Arbeit und findet eine Erklärung dafür in den besonderen klimatischen, Boden- und anderen Verhältnissen, unter denen die Zuckerrübe dort gedeihen muß. Es wäre indes falsch, aus den Ergebnissen genannter Arbeit folgern zu wollen, daß die Blätter keine Einw. auf die B. des Zuckers hätten, im Gegenteil hat die Arbeit der drei Forscher erneut die Wichtigkeit der Blätter für die B. des Zuckers erwiesen. Es ist eben nicht angängig, die in einem Lande erzielten Ergebnisse mit denen eines anderen zu vergleichen, in dem das Wachstum unter von jenem sehr verschiedenen Bedingungen erfolgen muß (vgl. nachf. Ref.). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 32. 166—69. Februar—März—April 1915.)

RÜHLE.

H. Pellet, *Über den Einfluß des Abblattens der Zuckerrüben auf das Gewicht und die Güte der Wurzeln. Bildung des Zuckers während des Wachstums der Zuckerrübe* (vgl. vorst. Ref.). Unter Hinweis auf die Anregung VILMORINS (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. 644; C. 1914. I. 1898) und seine eigene (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 31. Nr. 11. Mai) bespricht Vf. die Ergebnisse der Unterss. von MUNERATI, MEZZADROLI und ZAPPAROLI (Staz. sperim. agrar. ital. 48. 85; C. 1915. I. 1081) über die Einw. des Abblattens. Danach hat ein einmaliges Abblatten einen bemerkbaren Einfluß, und ein mehrmaliges Abblatten ein beträchtliches Zurückgehen des Zuckergehaltes zur Folge. Auf das Gewicht der Rübe ist das Abblatten ohne besondere Einw.; diese erstreckt sich hauptsächlich auf den Gehalt an Saft, dessen Reinheit und damit auf den Gehalt an Gesamtzucker. Im Mittel wurde bei einmaligem Abblatten ein Verlust an Gesamtzucker von 9%, bezogen auf Gesamtzucker, und bei mehrmaligem Abblatten ein solcher von 35% festgestellt. An reduzierendem Zucker wurde bei nicht abgeblatteten Rüben 0,10—0,15 g in 100 g Saft festgestellt, bei einmaligem Abblatten 0,26 g und bei mehrmaligem bis zu 0,50 g.

Weiterhin erörtert Vf. an Hand der von verschiedenen Forschern erhobenen Ergebnisse die Frage nach der Menge des Zuckers, die von der Rübe zu verschiedenen Zeiten ihres Wachstums gebildet wird, zu dem Zwecke, zu wissen, ob der Zucker der Rübe teilweise wieder verschwinden kann, um zur Entw. des Blattapp. zu dienen. Vf. gelangt von neuem zu dem Schlusse, daß sich während des gewöhnlichen Wachstums der Rübe und unter den Bedingungen, unter denen sie sich entwickelt, in der Zeit von der Aussaat bis zur Ernte, wie sie in gewöhnlichen



Jahren vor sich geht, der Gesamtzucker nicht vermindert, selbst wenn der Prozentgehalt der Rübe daran merklich abnimmt, ebenso wie die Reinheit des Saftes. In keinem Falle aber dient der Zucker der Wurzel zur Entw. der Blätter während des ersten Jahres des Wachstums. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 174—79. Februar-März-April 1915.) RÜHLE.

**H. Pellet**, *Es gibt keine Beziehung zwischen dem Gewichte einer Zuckerrübe und ihrem Gehalte an Zucker*. Vf. weist dies an Hand einiger eigener Unterss., hauptsächlich aber an dem großen Analysenmateriale von MUNERATI, MEZZADROLI und ZAPPAROLI (vgl. vorst. Ref.) nach, von dem einige Zahlen im Auszuge wiedergegeben werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 179—82. Febr.-März-April 1915.) RÜHLE.

**L. Malpeaux**, *Die Blattentwicklung der Rüben und ihr Reichtum an Zucker*. Es besteht eine unmittelbare Beziehung zwischen dem Gehalte der Rübe an Saccharose und ihrer Blattentw. derart, daß, wenn diese Entw. schwächlich ist im Verhältnisse zum Gewicht der Wurzel, die Rüben im allgemeinen einen erhöhteren Zuckergehalt besitzen. Unterhalb eines gewissen Verhältnisses deutet ein geringes Blattgewicht auf Entartung. Die Rüben mit gelben Blättern haben einen geringeren Gehalt an Zucker als die Rüben mit grünen Blättern, bei gleichem Blattgewichte bezogen auf die Wurzeln. Man darf bei solchen Unterss. aber nicht Rüben verschiedener Herkunft miteinander vergleichen, ferner ist zu berücksichtigen, daß die Blattentw. umso reichlicher ist, je stärker wirkend und je reicher an N der verwandte Dünger war. Man kann in solchem Falle sehr reich mit Blättern versehene Rüben haben, ohne daß ihr Gehalt an Zucker erhöht ist, weil sie noch nicht reif sind. Es ist auch nicht gleichgültig, in welchem Entwicklungszustande der Vergleich zwischen der Blattentw. und dem Zuckergehalte geschieht; jedenfalls darf man damit nicht bis zu einer Zeit warten, in der die Rüben ihre Blätter schon mehr oder weniger verloren haben, und die noch verbliebenen gebleicht und getrocknet sind, weil die Ergebnisse dann ganz wertlos und zu den eingangs genannten Schlüssen ganz entgegengesetzten führen würden, wie Vf. zeigt. (Vie agricole et rurale 1915 Nr. 12. 14/8.; Bulletin de l'Institut International d'Agriculture 1915. Nr. 10. Okt.; Bolletino Associazione Zuccheri; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 180—83. Jan.-Febr.-März 1916.) RÜHLE.

**Andrew Hunter**, *Vergleichende biochemische Studien des Purinstoffwechsels. III. Das Vorkommen von Allantoin im Säugetierblut*. Es gelang, aus dem Blute von Ochsen und Schweinen Allantoin in typischer Krystallform und mit dem richtigen F. 232° zu isolieren, und zwar 4,7 mg aus 600 ccm Ochsenblut, 3,4 mg aus ebensoviel Schweineblut. Aus dem Blute von Pferd und Schaf konnten, ebenfalls nach dem Verf. von WIECHOWSKI, Krystalle erhalten werden, die als Allantoin anzusprechen sind, während im Menschenblut die Substanz nicht gefunden wurde. Diese Befunde entsprechen im großen ganzen den bei diesen Tierarten im Harn vorkommenden relativen Mengen von Allantoin.

Gegenüber vielfachen Literaturangaben wird festgestellt, daß Allantoin, selbst aus nur 0,1%ig. Lsg., durch Fällung mittels  $HgCl_2$  und Soda nahezu quantitativ ausgefällt wird. (Journ. of Biol. Chem. 28. 369—74. Januar 1917. [3/11. 1916.] Dep. of Pathol. Chem., Univ. of Toronto.) RIESSER.

**Joh. Feigl**, *Zur Frage der Restreduktion des Blutes in Beziehung zu den reduzierenden Komponenten des Reststickstoffs. Ergänzung*. (Vgl. S. 804.) Aus Unterss., die Vergleiche in den Reduktionswrkkg. von Zuckern und Nichtzuckern



auf Verlauf und Ergebnisse gebräuchlicher Verff. zur Best. des Blutzuckers betrafen, und die abgebrochen werden mußten, ergibt sich vorläufig eine Modifikation der überschläglichen Rechnungen. Unter Zugrundelegung der Angaben von BANG, HILDING-LAVESSON u. a. muß man annehmen, daß Kreatinin bei der BANGschen Makromethode  $\frac{1}{3}$  der wahren Reduktion ausmachen kann, und daß noch eingehendes Untersuchungsmaterial über das V. dieses Stoffes und des Kreatins abgewartet werden muß, falls nicht die Pikratmethode von LEWIS und BENEDICT oder die von MYERS und BAILEY ihre Eignung unter Umgehung des fraglichen Anteiles im bisherigen Begriffe der Restreduktion erweist. Nach dem von BANG zu 35% der reinen Glucose eingesetzten Reduktionswert der Harnsäure würden sich alle Betrachtungen über Restreduktion durch Purin erniedrigen, und die Uriämien ohne Kreatinin-, bezw. Kreatinämie am wenigsten beeinflusst werden. Für nephrogene Retentionen, die erfahrungsgemäß oft beide Gruppen erfassen, würde sich diese Herabsetzung durch die höhere Veranschlagung für Kreatinin kompensieren oder überkompensieren. Zu solchen Fällen zählen die von Vf. und LUCE (l. c.) beschriebene akute gelbe Leberatrophie, Beri-Beri und Skorbut, bei denen die summarischen Restreduktionen, auf 80 mg Glucose berechnet, bis zur Hälfte dieses Betrages gehen können. (Biochem. Ztschr. 80. 330—32. 26/3. [6/1.] Hamburg-Barmbeck. Chem. Lab. des Allgem. Krankenhauses.) SPIEGEL.

S. Judd Lewis, *Die ultravioletten Absorptionsspektren von Seren.* Zu den Aufnahmen wurden ein großer Quarzspektrograph von HILGER, Modell 1914, und ein Sektorspektrophotometer von BELLINGHAM u. STANLEY benutzt. Die Dicke der Schicht muß möglichst genau bestimmt sein, etwa bis auf  $\frac{1}{1000}$  mm. Die Absorptionskurve für normales Menschenersum mit den Auslöschungskoeffizienten als Ordinaten und den Wellenlängen als Abszissen zeigt die Fig. 15. Sektion  $\alpha$  fällt

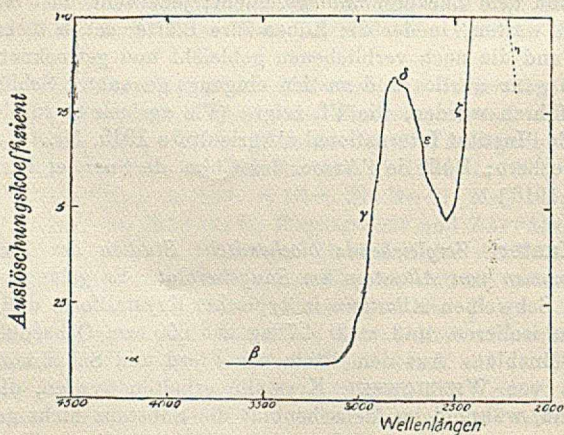


Fig. 15.

mit dem sichtbaren Teil des Spektrums zusammen, von da bis ca. 3100 ist die Zone geringster Absorption  $\beta$ , als  $\gamma$  folgt ein steiler Aufstieg, dann als  $\delta$  zunächst ein kurzer, fast senkrechter Abfall von der Kurvenspitze bei ca. 2800 und eine plötzliche Knickung bis zu einem Punkte, wo die Kurve wieder in einen scharf abwärts laufenden Teil ( $\epsilon$ ) übergeht; bei ca. 2540 erhebt sie sich dann wieder in  $\zeta$  zu einem hohen Werte bei ca. 2400. Der durch die punktierte Linie  $\eta$  angedeutete Teil wurde nur bei einigen pathologischen Proben gefunden. Die Eigentümlichkeiten der mittleren Bande werden besonders hervorgehoben. Der allgemeine



Charakter der Kurve wurde bei ca. 60—70 Proben normalen Blutes stets gleich gefunden. Die zentrale Auslöschung ist etwas enger beim Weibe und etwas flacher beim Kinde als beim Manne. Sowohl sie, als der Teil  $\zeta$  sind hauptsächlich durch die Proteine bedingt. — Pferdeserum zeigt eine sehr ähnliche Absorptionskurve, aber der Umkehrungspunkt zwischen  $\varepsilon$  und  $\zeta$  liegt bei 2510, und das erste schrittweise Ansteigen bei  $\gamma$  ist etwas niedriger und deutlicher abgesetzt. Bei *Eiereiweiß* ist die ganze Kurve symmetrisch, der Punkt zwischen  $\varepsilon$  und  $\zeta$  liegt wie beim Menschenserum. — Bei pathologischen Zuständen finden sich nur geringe Abweichungen, aber beschränkt auf bestimmte Krankheiten. Da das Verf. nur 4 bis 5 Tropfen Blut und als Behandlung nur Zentrifugieren erfordert, dürfte es sich gut für klinische Zwecke eignen, besonders nach der in Arbeit befindlichen weiteren Verfeinerung des Photometers. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 89. 327—35. 1/11. [18/3.] 1916.)

SPIEGEL.

Ulrich Friedemann, *Über heterophile Normalamboceptoren. Ein Beitrag zur Lehre von der Entstehung der normalen Antikörper.* Durch die Unterss. von FORSSMANN und an ihn anknüpfenden Forschern ist bekannt, daß Organe gewisser Tierarten beim Kaninchen die B. von für Hammelblut spezifischen Hämolytinen hervorrufen, deren Amboceptoren sich aber von den normalen, durch Hammelorgane erzeugten beispielsweise durch Fehlen des Lösungsvermögens für Rinderblut unterscheiden. Vf. bezeichnet jene als heterophile, diese als isophile Amboceptoren und sucht die folgenden Fragen zu entscheiden: 1. Entsprechen den immunisatorisch erzeugten heterophilen Amboceptoren im n. Serum Amboceptoren von gleichen Eigenschaften? 2. Bestehen, wenn die erste Frage zu bejahen ist, zwischen dem Gehalte des Serums an n. heterophilen Amboceptoren und der Ggw. von heterophilen Antigen in den Organen irgendwelche Beziehungen? Die Grundlage für experimentelle Beantwortung der ersten Frage ergibt sich aus den durch frühere Angaben und eigene Verss. sichergestellten Verschiedenheiten der isophilen und heterophilen Amboceptoren, nämlich:

Isophile	Heterophile
lösen: Hammel-, Ziegen-, Rinderblut	lösen: Hammel- und Ziegenblut;
werden gebunden: vollständig durch Hammelblut, partiell durch Ziegen- und Rinderblut;	werden gebunden: durch Hammelblut, durch die Organe von Meerschwein, Pferd, Katze, Hund, Huhn, Maus, Schildkröte, durch gekochtes Hammelblut.
werden nicht gebunden: durch heterophile Organe.	werden nicht gebunden: durch Rinderblut, Organe von Kaninchen, Mensch, Schwein, Rind, Gans, Hammel.

Es wurden nun Absorptionsverss. angestellt mit n. Seren von Kaninchen Mensch, Schwein, Rind, Meerschwein, Katze, Hund und Pferd, wobei als Antigen gekochtes Hammelblut, ferner aus der Gruppe der heterophilen Antigene Meerschweinchen- und Pferdeorgane, von nicht heterophilen Organen die von Rind, Schwein und Mensch in Anwendung kamen. Es ergab sich eindeutig, daß die Hammelblutamboceptoren des Kaninchen-, Menschen- und Schweineserums zu dem heterophilen Typus gehören. Ferner wurde festgestellt, daß die Sera dieser drei Arten, wie für Kaninchen schon bekannt, keine Normalhämolytine für Rinderblut besitzen. Bei Meerschweinchen- und Katzenserum fanden sich keine Hammelblut-hämolytine, bei Pferde- und Hundeserum waren sie zuweilen nachweisbar und dann dem isophilen Typus zugehörig. Der Vergleich mit den Feststellungen der



Antigeneigenschaften der Organe läßt erkennen, daß die Tiere mit heterophilen Organen keine heterophilen Amboceptoren im Serum besitzen, und umgekehrt V. heterophiler Amboceptoren den Nachweis heterophiler Antigene in den Organen ausschließt.

Man kann annehmen, daß primär heterophiles Antigen in allen Tierarten vorhanden ist, und daß bei der dann einsetzenden B. heterophiler Amboceptoren eine Rk. zwischen Antikörpern und Antigen erfolgt, bei der beide zum Teil verbraucht, vielleicht zerstört werden. Von der Menge des vorhandenen Antigens einerseits, von der Intensität der B. von Antikörper andererseits würde es abhängen, welche Komponente nach der Rk. im Überschuß verbleibt. Die Entstehung der normalen Hammelbluthämolysine könnte danach in der gleichen Weise wie die der Immnhämolysine erklärt werden durch den Reiz des zugehörigen Antigens. Für diese Annahme sprechen auch Ergebnisse von BAIL und MARGULIES (Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exp. Therap. 19. 185), nach denen die heterophilen Organe durch Behandlung mit Seren der Kaninchengruppe das Bindungsvermögen für Hammelbluthämolysine verlieren. — Mit den Beziehungen zwischen Hammelbluthämolysinen und heterophilem Antigen steht vielleicht in Zusammenhang die vom Vf., zum Teil auf Grund von Verss. von DÜNNER, festgestellte Tatsache, daß der hämolytische Titer sowohl von Menschen- als von Kaninchen Serum für Hammelblut in weiten Grenzen schwankt, während der des ersten für Kaninchenblutkörper völlig konstant ist. (Biochem. Ztschr. 80. 333—56. 26/3. [1/1.] Berlin. Bakteriolog. Lab. des städt. Krankenbauses Moabit.) SPIEGEL.

E. Salkowski, *Zur Kenntnis der menschlichen Gallensteine* (vgl. S. 883). Menschliche Gallensteine enthalten in geringer Menge freie stearinsäurehaltige Palmitinsäure. Das Vorkommen des Ca-Salzes derselben ist nicht ganz sicher erwiesen. Außerdem enthalten sie *Desoxycholsäure*. Calciumpalmitat ist in Eg. u. Buttersäure ll. und fällt beim Eingießen der Lsg. in W. unverändert aus. Cholesterin ist nicht nur in Eg., sondern auch in Buttersäure reichlich l. Die warme Lsg. erstarrt zu einem Krystallbrei. Die Verb. ist sehr locker, da sie schon durch A. zersetzt wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 98. 25—36. 27/9. [6/8.] 1916. Chem. Abt. des Patholog. Instituts der Univ. Berlin.) PFLÜCKE.

H. C. Wiemeyer, *Über die reversible und irreversible Aufhebung der Erregbarkeit des Froschmuskels durch Wasserentziehung*. Eine sehr gleichmäßige Austrocknung des Muskels läßt sich erreichen, wenn man das Präparat im gefrorenen Zustande bei etwa  $-1^{\circ}$  mehrere Stdn. lang über Phosphorpentoxyd austrocknet. Ein Wasserverlust von ca. 20% des Muskelgewichtes führt zu einer mäßigen Verminderung des Muskels, die aber nach Wasserersatz durch Ringerlsg. ihre ursprüngliche Höhe fast vollständig zurückgewinnen. Bei einem Wasserverlust von 43—46% seines Gewichtes wird der Muskel reversibel unerregbar u. erhält bei Wasserzufuhr seine Leistungsfähigkeit etwa zur Hälfte wieder. Ein Wasserverlust von etwa 57—64% des Muskelgewichtes läßt von der verlorengegangenen Erregbarkeit nach Wasserzufuhr nur noch kleine Reste zurückkehren; also auch die Lebensfähigkeit ist nach diesem Wasserverlust fast erloschen. Nach einem Wasserverlust über 65—68% seines Gewichtes ist die Erregbarkeit des Sartorius irreversibel verschwunden. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 166. 427—69. 3/4. Göttingen. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

H. H. Mc Gregor, *Die Eiweißkörper des Zentralnervensystems*. Vf. suchte eine Charakteristik der Eiweißkörper zu geben, die sich mit Hilfe von W., verd. Salzlsgg., verd. Alkalien und SS. aus getrockneter Gehirnmasse extrahieren lassen. Besondere Sorgfalt erforderte die vorhergehende Trocknung, die zunächst im Luft-



strom, dann in eisgekühlten Exsiccatoren im Vakuum über  $\text{CaCl}_2$  vorgenommen wurde, nachdem der völlig frische Gehirnbrei auf Glasplatten in dünner Schicht ausgebreitet war, sowie die Beseitigung der Lipoide. Für letztere bewährte sich am besten die Extraktion mit einem Gemisch von Bzl. mit 5% abs. A. Hierdurch erlitt die Menge des herauslösbaren Proteins keine Änderung. Wurde dann das trockene, im wesentlichen aus Proteinen bestehende Pulver in der Kälte mit den wss. Lsgg. behandelt, so erhielt man einen gut filtrierenden, klaren Extrakt.

Als Ergebnisse der Unterss. wird folgendes festgestellt. Im Zentralnervensystem sind mindestens 3 verschiedene Eiweißkörper vorhanden: 1. Ein P- und Fe-haltiger Eiweißkörper, der in W. l. ist. Er macht etwa 5% der trockenen Gehirnschubstanz aus. Er wird sowohl durch Extraktion mit W., als mit Neutralsalzen gewonnen und durch wachsende Konzentrationen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in zunehmendem Maße ausgesalzen. Die fraktionierte Hitzekoagulation der Lsgg. zeigt das gleiche allmähliche Zunehmen des Koagulums. Beide Eigenschaften deuten auf Einheitlichkeit des Proteins, dessen Eigenschaften die gleichen sind, mag es durch Extraktion mit W. oder Salzlg. gewonnen sein. Es ist sehr unbeständig und wird schon durch ganz geringe Säuremengen abgebaut, wobei mindestens 3 Spaltprodd., verschieden nach Art der Salzlg. und der Säurekonzentration, entstehen. Auch das durch Hitzekoagulation aus den Extrakten gewonnene Koagulum variiert je nach Salzlg. und Säuregrad in seinen Eigenschaften. Allemal wurde in den Präparaten eine Spur Fe gefunden und ca. 0,11% P. — 2. Ein P- und Fe-haltiges Protein, das in verd. Alkali l. ist und etwa 10% der Trockenmasse ausmacht. Dieses unterscheidet sich wesentlich von dem vorher beschriebenen, durch Extraktion mit W. und Neutralsalzlsg. gewonnenen Eiweißkörper. Es wird durch Säurezusatz quantitativ ausgefällt und erleidet dabei keine Zers. Es enthält 0,60% P. — 3. Stützgewebe, das in neutralen, sauren und alkal. Lösungsmitteln unl. ist. Es macht annähernd 20% der Hirntrockensubstanz aus.

Die Hirne von Ochsen, Kaninchen, Hunden, Schafen und Menschen enthalten im allgemeinen die gleichen Eiweißkörper. Im näher untersuchten Schafhirn bestehen auch hinsichtlich der Proteine verschiedener Hirnteile keine qualitativen Unterschiede. — Weder die von HALLIBURTON beschriebenen Globuline, noch das Säureprotein von MARIE sind präformiert im Gehirn enthalten. (Journ. of Biol. Chem. 28. 403—27. Januar 1917. [6/11. 1916.] Urbana. Biochem. Lab., Univ. of Illinois.)

RIESSER.

**Rudolf Unger**, *Über physikalisch-chemische Eigenschaften des isolierten Froschrückenmarks und seiner Gefäßhaut*. Die früher (Biochem. Ztschr. 61. 103; C. 1914. I. 1895) nur auf wenige Verss. begründete Feststellung, daß die Pia mater die Undurchlässigkeit des Froschrückenmarks für Salz bedingt, wurde eingehender geprüft, indem die Rückenmarksstränge möglichst gleichmäßiger Exemplare von *Rana esculenta* einmal intakt, das anderemal nach Entfernung der Pia mater, worunter hier Pia und Arachnoidea zusammen verstanden sind, in neutralen wss. Lsgg. der Chloride von Alkali, Erdalkali- und Schwermetallsalzen, von Na-Salzen verschiedener SS. und in Lsgg. organischer Substanzen von wechselnder Konzentration unter völlig gleichen Bedingungen behandelt und die Gewichtsveränderungen festgestellt wurden. Am piafreien Rückenmark ergab sich in iso- und hyper-tonischen Lsgg. niemals Gewichtsabnahme, selten Konstanz, fast stets Zunahme, die als echte kolloidale Quellungserscheinung aufgefaßt wird. Das Maximum der Quellung entstand in destilliertem W. und wurde durch alle Elektrolyte und Nichtelektrolyte in allen untersuchten Kombinationen und Konzentrationen verringert; bei Elektrolyten ist diese Quellungshemmung mit wachsender Konzentration stärker ausgesprochen, doch ist die Verringerung durch geringe Zusätze



von NaCl zum reinen W. verhältnismäßig stärker als der Zuwachs durch höhere Konzentration. Die Quellungsprozesse, deren Geschwindigkeit mit steigendem Quellungsgrade abnimmt, zeigen weitgehende Umkehrbarkeit. Zweiwertige Kationen wirkten auf das piafreie Gewebe stärker quellungshemmend als die Anionen, Mg und Ca wirkten viel stärker als Na, K und  $\text{NH}_4$ . Der spezifisch quellungshemmende Einfluß von Leitern und Nichtleitern wird durch die Pia mater gesteigert. Diese Wrkg. ist aller Wahrscheinlichkeit nach teils mechanisch bedingt, teils durch Verhinderung oder wenigstens Verminderung des Herausdiffundierens quellungshemmender Stoffe, besonders Salze, aus dem Nervengewebe durch die Pia mater, deren geringe Durchlässigkeit für Salz auch durch Färbungsversuche belegt wurde. Da die einzigen anscheinend osmotisch bedingten Gewichtsänderungen in hypertonen, NaCl enthaltenden Lsgg. nur bei Anwesenheit der Pia mater auftreten, so sind die reichlich vorhandenen Lipoide für die Durchgängigkeitsverhältnisse des piafreien Rückenmarks offenbar völlig belanglos. (Biochem. Ztschr. 80. 364—85. 26/3. [16/1.] Rostock. Physiolog. Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**K. George Falk**, *Die Wirkungsweise der Urease und von Fermenten im allgemeinen*. Vf. diskutiert die Gültigkeit der von VAN SLYKE und CULLEN (Journ. of Biol. Chem. 19. 141; C. 1915. I. 973) aufgestellten Formel, welche den Vorgang der Ureasewrkg. auf Harnstoff ausdrückt. Er ist der Ansicht, daß die Formel nur für den Spezialfall gelten könne, in dem ein großer Überschuß an Substrat vorliegt. Anderenfalls müßte die ständige Abnahme der Substratmoleküle mit fortschreitender Zers. eine Veränderung in der Durchschnittsdauer der beiden Phasen, in denen die Rk. verläuft, bewirken. Es müßte in der ersten, der Verbindung von Enzym und Substrat, ein immer kleiner werdender Anteil von Fermentmolekülen zur Rk. kommen, und in der zweiten Phase, der Zers. des Ferment-Substratkomplexes, die proportional der vorhandenen Menge des Komplexes verläuft, durch ständige Abnahme der Konzentration dieser Zwischenverb. ebenfalls eine Modifikation der Durchschnittsgeschwindigkeit dieser Phase eintreten. (Journ. of Biol. Chem. 28. 389—90. Januar 1917. [18/11. 1916.] New York. HARRIMAN Res. Lab., ROOSEVELT Hospital.) RIESSER.

**Donald D. van Slyke und Glenn E. Cullen**, *Die Wirkungsweise der Urease und der Fermente im allgemeinen*. Vff. machen gegenüber den von FALK (vgl. vorst. Ref.) ausgesprochenen Einwänden darauf aufmerksam, daß die von ihnen für die Ureasewrkg. aufgestellte Formel tatsächlich auch auf die von FALK hervorgehobenen Modifikationen der Konzentrationen während der Fermentwrkg. zutrifft, daß sie sogar die Art, in der die relativen Fermentverhältnisse unter der Wrkg. der wechselnden Substratkonzentrationen variieren, direkt zum Ausdruck bringt. (Journ. of Biol. Chem. 28. 391. [18/11. 1916.] Hospital of the ROCKEFELLER Inst. for Med. Res.) RIESSER.

**A. R. Moore**, *Der Mechanismus der Cytolyse bei Seeigeleiern*. An Seeigeleiern wird gezeigt, daß der Prozeß der Cytolyse durch warmes W., im Temp.-Intervall von 35—40° gemessen u. durch die Menge der in kurzen Zeitabständen gezählten abgestorbenen Eier bestimmt, mit der Geschwindigkeit einer chemischen Rk. erster Ordnung verläuft. Die Ursache der Cytolyse ist in einer Verflüssigung gewisser Eierbestandteile infolge der Erwärmung zu sehen.

Sr-Ionen wirken als positive Katalysatoren auf den Prozeß der Cytolyse. Auf solcher katalytischer Wrkg. beruht wohl auch die Eigenschaft dieser Ionen, Seeigeleier gegenüber fremdem Serum u. Seesternsperma zu sensibilisieren. (Journ. of



Biol. Chem. 28. 475—82. Januar 1917. [25/11. 1916]. New-Brunswick, Physiol. Lab. RUTGERS College.)  
RIESSER.

A. W. Bosworth und H. I. Bowditch, *Studien über Säuglingsernährung. Die chemischen Änderungen, welche die Milch durch Kalkwasserzusatz erleidet.* (Vgl. Journ. of Biol. Chem. 24. 187; C. 1916. II. 746.) Der vielfach übliche Zusatz von Kalkwasser zur Kuhmilch, die zur Ernährung menschlicher Säuglinge bestimmt ist, wird bzgl. seiner Wrkg. auf die Zus. der Milch näher untersucht. Er hat eine vermehrte Fällung von unl. Calciumphosphat zur Folge, wovon die Milch schon normaler Weise eine gewisse Menge enthält, und zwar besteht die erzeugte Fällung aus einem Gemenge von sekundärem und tertiärem Phosphat. Die Rk. des Milchserums wird durch den Kalkwasserzusatz dem Neutralpunkt nahe gebracht, indem die Alkalinität des Kalkwassers durch die Fällung der erwähnten unl. Phosphate verbraucht wird. Verdünnt man die mit Kalkwasser versetzte Kuhmilch in der für die Säuglingsernährung üblichen Weise mit dem gleichen Volumen W., so kann die Menge von gel. Ca-Salzen und Phosphaten unter die in der menschlichen Milch vorhandene herabsinken. (Journ. of Biol. Chem. 28. 431—35. Januar 1917. [27/11. 1916.] Geneva. Chem. Lab. of The Boston Floating Hospital, and the New York Agricult. Experim. Stat.)  
RIESSER.

E. V. Mc Collum, N. Simmonds und W. Pitz, *Ist Lysin die wertbestimmende Aminosäure in den Proteinen von Weizen, Mais oder Hafer?* An junge Ratten wurde ein Futter verabfolgt, daß aus je einer einzigen Körnerart und genügend Salzen u. Butterfett bestand, aber eine zum normalen Wachstum nicht völlig ausreichende Proteinmenge enthielt. Ergänztes man solches Futter durch Casein, so war es vorzüglich wirksam für normales Wachstum.

Um die viel erörterte Frage zu prüfen, ob die Ggw. bestimmter Mengen Lysin zum Wachstum unentbehrlich ist, wurde solchem, aus einer Körnerart bestehendem, unzureichendem Grundfutter die fehlende Menge Proteins statt in Form von Casein in Form von Zein, das kein Lysin enthält, andererseits in Form von Gelatine, die 6% Lysin enthält, zugesetzt. In einigen Fällen wurde als lysinarmes Protein auch Weizengluten gewählt. Es ergab sich: 1. Zein kann das Proteingemisch des Weizen- und Maiskorns nicht im Sinne einer Wachstumsbeschleunigung ergänzen, wirkt dagegen überraschend fördernd bei Zusatz zu Haferkornfütterung, obwohl es weder Tryptophan, noch Lysin und überaus wenig Cystin enthält. Für den Fall des Haferkorns kann man also als sicher hinstellen, daß hier jene 3 Aminosäuren nicht die wesentlichen Wachstumsfaktoren sind.

Gelatine ergänzt sehr gut die Proteinmischung des Weizen- wie des Haferkornes. Da Gelatine weder Tyrosin, noch Tryptophan enthält u. nur Spuren von Cystin, so spielen diese 3 Aminosäuren hier ebenfalls keine wesentliche Rolle. Man kann in dem Ergebnis indessen eine Bestätigung der Annahme sehen, daß dem Lysin in diesen Fällen die Hauptbedeutung zukommt.

Weizengluten, das keine der Aminosäuren in besonders hohem Grade, aber alle wichtigen, ohne Ausnahme, enthält, ergänzt Weizenkorn- und Maisprotein, bzgl. der Wachstumsförderung in ausgesprochenem Maße. Dabei ist zu beachten, daß sowohl Weizengluten wie Maiskorn relativ wenig Lysin enthalten u. dennoch im Gemenge sehr günstig wirken. Gelatine erhöht die Wrkg. des Maiskornes nicht, trotz ihres hohen Lysingehaltes. Im Fall des Weizenglutenzusatzes ist die Wrkg. wohl lediglich der Erhöhung der Gesamteiweißzufuhr zuzuschreiben, u. der Aminosäuregehalt spielt dabei gar keine Rolle. (Journ. of Biol. Chem. 28. 483—99. Januar 1917. [27/11. 1916.] Madison. Lab. of Agricult. Chem. Wisconsin. Experim. Stat.)  
RIESSER.



**J. T. Leary und S. H. Sheib**, *Der Einfluß der Labgerinnung auf die peptische Verdauung der Milch*. Die Angaben von **ABDERHALDEN** und **KRAMM** (Ztschr. f. physiol. Ch. 77. 462; C. 1912. I. 2044) nach denen die geronnene Milch durch Pepsin etwas schneller verdaut wird als solche Milch, in der die Gerinnung durch Oxalatzusatz verhindert wird, werden bestätigt, doch wird zugleich gezeigt, daß im zweiten Fall das Oxalat hemmend auf das Pepsin wirkt und damit zur Ursache der mangelhaften Verdauung wird. Daher erscheinen die Verss. von **HAWK** (Amer. Journ. Physiol. 10. 37; C. 1903. I. 1016) einwandfreier, die sich ebenfalls bestätigen ließen. Danach läßt sich zeigen, daß, wenn bei Vermeidung des Oxalatzusatzes die B. geronnener Klumpen durch geeignete Reihenfolge des S.- u. Pepsinzusatzes vermieden wird, die Verdauung erheblich schneller vor sich geht, als wenn zuerst Gerinnung eintritt. Gekochte Milch wird schneller verdaut als rohe. (Journ. of Biol. Chem. 28. 393—98. Januar 1917. [9/11. 1916.] Nashville. Dep. of Physiol. Chem. **VANDERBILT** Med. School.) **RIESSER.**

**Martin Jacoby**, *Über Fermentbildung*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung vgl. S. 793). Es soll zur weiteren Erforschung der für B. von Ferment erforderlichen Stoffe der Weg beschritten werden, daß man die Zellen der harnstoffspaltenden Bakterien sich in Nährboden von bekannter chemischer Zus. entwickeln läßt und prüft, welche Zusätze notwendig sind, damit die B. in Gang kommt. Es wurde im wesentlichen der Nährboden von **USCHINSKI** gewählt, ferner ein „Eisennährboden“, von jenem nur dadurch unterschieden, daß zu 200 cem noch 8 cem 1%ig. Lsg. von  $\text{FeSO}_4$  zugefügt wurden. Auf diesen Nährböden entwickeln sich die geprüften Bakterien bei erster Übertragung aus Bouillonkultur gut unter reichlicher B. des Ferments; bei weiterer Übertragung auf den künstlichen Nährboden entwickelten sich die Bakterien gar nicht oder sehr kümmerlich, um bei Übertragung in Bouillon alsbald wieder kräftige Entw. zu zeigen. Diese und die B. von Ferment kommt auch auf den künstlichen Nährböden alsbald lebhaft in Gang, wenn ihnen auch nur Spuren von Bouillon zugesetzt werden. (Biochem. Ztschr. 80. 357 bis 363. 26/3. [9/1.] Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.) **SPIEGEL.**

**E. Kohn-Abrest**, *Toxikologische Angaben über die Gase*. Eine Zusammenstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der reizend und giftig wirkenden Gase, verbunden mit Angaben über den toxikologischen Nachweis derselben, über die mit ihnen unverträglichen Gase und die Absorptionsmittel, sowie mit einem Anhang über die Gasanalyse. (Ann. des Falsifications 8. 215—39. Juli—August 1915.) **DÜSTERBEHN.**

**Harry Dubin**, *Notiz über den Einfluß von Inosit auf die Phenolausscheidung beim Hunde*. **ANDERSON** (vgl. S. 105. 106) fand nach Verfütterung von Inosit 77% in den Faeces, fast nichts im Urin wieder, beim Menschen 9% im Urin, nichts in den Faeces. In der Annahme, daß Inosit vielleicht teilweise im Darm durch Bakterienwrkg. in Phenol übergehe, wurde beim Hunde die Phenolausscheidung nach Inosit verfolgt, mit dem Resultat, daß keine Vermehrung des Phenols festzustellen war. (Journ. of Biol. Chem. 28. 429—30. Januar 1917. [27/11. 1916.] Philadelphia. **JOHN HERR MUSSER** Dep. of Rec. Med. Univ. of Pennsylvania.) **RIESSER.**

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**K. Escherich**, *Blausäure im Dienste der Schädlingsbekämpfung*. Diese Anwendung des  $\text{HCN}$  ist von **COUILLET** im Jahre 1886 zuerst ins Auge gefaßt



worden; nach ihrer praktischen Ausarbeitung wird sie in Amerika allenthalben mit großem Erfolge gegen Bauminsekten, insbesondere der Orangen- und Citronenbäume und Californien, aber auch gegen die Getreide- und Mehlinsekten mit großem Erfolge angewandt und hat sich auch von da nach Australien, Südafrika und Europa (Spanien) verbreitet. In Deutschland ist vor kurzem die HCN zum Entlausen von Lazarettzügen mit vollem Erfolge verwandt worden. (Vgl. SCHMIDT, Arb. Kais. Gesundheits-Amt 18. 490; C. 1902. I. 1247.) (Umschau 21. 88—90. 27/1. RÜHLE.

**Guglielmo Bilancioni**, *Anatomische Veränderungen der Luft- und der ersten Verdauungswege durch „erstickende Gase“*. Erwägungen über die Eigenschaften, die Gase haben müssen, um das mit ihrer Verwendung als Kampfmittel, die ausschließlich den Deutschen zugeschrieben wird, angestrebte Ziel zu erreichen, und die Berichte über die Beobachtungen im Felde führen dazu, hauptsächlich an Chlor, Brom und Phosgen zu denken. Was über die Wrkg. dieser Gase, namentlich des  $\text{COCl}_2$ , bekannt ist, wird nach der Literatur zusammengestellt. Dann wird über die Befunde bei Tierversuchen mit  $\text{COCl}_2$ , im Anschlusse an solche von LO MONACO, u. mit Br an Ratten, Kaninchen u. Meerschweinchen, sowie bei einigen erkrankten Soldaten berichtet. Die Schädigungen sind nur wenige, aber äußerst schwere. In erster Reihe stehen die Kontaktverletzungen, die aus Faltung und Bruch der Schleimhaut von Larynx, Luftröhre, den großen Bronchien, zuweilen auch von den Lungenalveolen und dem Oesophagus hervorgehen. Ferner findet sich Ödem in der Submucosa des Oesophagus und in der Lunge. Die allgemeine und wichtigste Schädigung ergibt sich aus der äußerst starken Hyperämie, eine fernere ist die bei mit  $\text{COCl}_2$  getöteten Ratten beobachtete Zersplitterung innerer Larynxmuskeln. (Arch. d. Farmacol. sperim. 23. 3—32. 3 Tafeln. 1/1. Roma. Oto-Rhinolaryngol. Klinik u. Inst. f. physiol. Chemie der Kgl. Univ.) SPIEGEL.

Utz, *Über Lab*. Es wird die Herst. des Labs aus Kälbermagen beschrieben, die Eigenschaften der Handelsware und die Ermittlung des Wirkungswertes kurz mitgeteilt. (Pharm. Zentralhalle 58. 167—70. 12/4.) DÜSTERBEHN.

**K. C. Browning** und **M. Parthasarathy**, *Bemerkung über Ghee*. Es ist sehr leicht möglich, daß echter Ghee REICHERT-MEISZLSche Zahlen erheblich unter 30 haben kann. Es besaßen von den Vff. im Laboratorium selbst bereitete:

	REICHERT-MEISZLSche Zahlen
4 Proben Büffelghee . . . . .	18,9—18,86—27,0—30,2
5 Proben Kuhghee . . . . .	21,4—22,3 —23,9—20,9—20,9
2 Proben aus gefrorener australischer Butter .	29,4—28,0.

(Vgl. VAKIL, Journ. Soc. Chem. Ind. 34. 320; C. 1915. II. 160.) (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 118. 15/2. Colombo, Ceylon. Gov. Analysts Lab.) RÜHLE.

**Weigmann**, *Bakteriologische Forschung auf dem Gebiet der Butterbereitung*. Zusammenfassende übersichtliche Besprechung der an der Vers.-Staf. u. Lehranst. f. Molkeeiwesen in Kiel seit 1889 ausgeführten Unterss. auf genanntem Gebiete. Sie erstreckten sich hauptsächlich auf das Studium der Milchsäuregärung in der Milch und die Ermittlung und Reinzüchtung ihrer Erreger zum Zwecke ihrer Verwendung bei der Butterbereitung als Reinkulturen und auf Verss. zur Darst. von Dauerbutter. (Vgl. Vf. Milchwirtschaftl. Zentralbl. 44. 353; C. 1916. I. 304.) (Milchwirtschaftl. Zentralbl. 46. 81—86. 15/3. 98—102. 1/4.) RÜHLE.

**Theodor Paul**, *Physikalische Chemie der Lebensmittel. III. Das chemische Gleichgewicht zwischen Weinsäure und Dikaliumtartrat als Grundlage der Ent-*



*säuerung des Weines mit diesem Salz.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2124; C. 1916. II. 937.) Da der Säuregrad eines Weines identisch mit seinem Gehalt an H-Ionen ist, und die Stärke des sauren Geschmackes in erster Linie hiervon abhängt, so bezweckt die Entsäuerung mit Dikaliumtartrat eine Verminderung der H-Ionen. Bei der Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat spielt das chemische Gleichgewicht zwischen Weinsäure und diesem Salz eine wesentliche Rolle. Die Gültigkeit der für dieses Gleichgewicht aufgestellten Gesetzmäßigkeiten und Gleichungen wurde durch das Experiment bestätigt. In 1 l reinem, kohlenstoff-freiem W. von  $+18^{\circ}$  lösen sich 4,903 g = 0,02606 g-Mol. Monokaliumtartrat (Weinstein); 1 l der gesättigten Lsg. enthält 4,893 g = 0,02601 g-Mol. dieses Salzes. Das Löslichkeitsprod. des Monokaliumtartrates ( $K \cdot (HC_4H_4O_6)$ ) beträgt in wss. Lsg. bei  $+18,0^{\circ}$  etwa  $3,8 \cdot 10^{-4}$ . Die Löslichkeit des Monokaliumtartrates, welche bei  $+18,0^{\circ}$  4,903 g in 1 l Wasser beträgt, wird schon durch Zusatz geringer Mengen A. erheblich vermindert. Die Löslichkeit beträgt bei einem A.-Gehalt von 50 g in 1 l 3,58 g, bei 80 g A. 2,94 g und bei 100 g A. 2,57 g Weinstein in 1 l Lösungsmittel. Das Löslichkeitsprod. des Monokaliumtartrates beträgt bei  $+18,0^{\circ}$  in wss. A. (80 g A. in 1 l) etwa  $1,3 \cdot 10^{-4}$ . Ein Zusatz von A., der dem Durchschnittsgehalt der deutschen Weine entspricht (80 g A. in 1 l), übt auf die hier in Frage kommenden chemischen Gleichgewichte einen erheblichen Einfluß aus. Auch die Dissoziationskonstanten der Weinsäure sind bei diesem A.-Gehalt merklich kleiner als in rein wss. Lsg. Bei der stufenweisen Entsäuerung von wss. Weinsäurelsgg. durch Dikaliumtartrat ist der Rückgang des Säuregrades im Anfang erheblich größer als später. Der Gehalt an titrierbarer S. bleibt dagegen bis zur Abscheidung von Weinstein gleich und nimmt dann proportional dem zugesetzten Dikaliumtartrat und dem sich abscheidenden Weinstein ab. Dieses Verhalten ließ sich theoretisch voraussehen und rechnerisch verfolgen. Bei der Entsäuerung von 10promilliger wss. oder wss.-alkoh. Weinsäurelsg. mit Dikaliumtartrat ließ sich der Konzentrationsverlauf der einzelnen Molekel- und Ionenarten auf theoretischer Grundlage rechnerisch ermitteln. Auch die elektrische Leitfähigkeit der Gleichgewichtslsgg. konnte danach in befriedigender Übereinstimmung mit den Messungen berechnet werden. Die bei der stufenweisen Entsäuerung von Weinen mit Dikaliumtartrat beobachteten Erscheinungen stimmen mit den an wss. und wss.-alkoh. Lsg. gemachten Beobachtungen im wesentlichen überein. Die Abnahme des Säuregrades ist jedoch im Anfang nicht so stark wie bei diesen Lsgg. Dies beruht in erster Linie auf der früher beginnenden Abscheidung von Weinstein, da der Wein in der Regel bereits erhebliche Mengen davon gelöst enthält. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß der Wein außer der Weinsäure noch andere schwächere Säuren in wesentlichen Mengen enthält. Die Entsäuerung des Weines geht nicht, wie man früher annahm, lediglich nach der Reaktionsgleichung vor sich:  $K_2C_4H_4O_6 + H_2C_4H_4O_6 = 2HKC_4H_4O_6$ . Die Verminderung der H-Ionen in der Lsg., auf die es hier ankommt, gestaltet sich besonders im Anfang meist wesentlich komplizierter.

Die Entsäuerung des Weines mit Dikaliumtartrat bietet folgende Vorteile:

- a) Es gelangen keine fremdartigen Stoffe in den Wein, da K- und Weinsäureionen bereits in jedem Wein vorhanden sind.
- b) Das zugefügte Salz wird größtenteils in Form von Weinstein wieder abgeschieden, so daß der Gehalt des Weines an Extrakt und an Asche im allgemeinen nicht wesentlich vermehrt wird.
- c) Die Entsäuerung mit Dikaliumtartrat bedeutet keinen so tiefen Eingriff in die Konstitution des Weines wie Entsäuerung mit kohlenstoffsaurem Kalk.
- d) Da das Dikaliumtartrat in Form einer konz. wss. Lsg. zum Wein gesetzt werden kann, was beim kohlenstoffsauren Kalk nicht möglich ist, so haben wir es von Anfang an mit einem homogenen Gleichgewicht zu tun, das sich viel rascher einstellt. Auch



findet infolgedessen durch lokale Anhäufung des Entsäuerungsmittels besonders am Boden des Gefäßes dort keine zu weitgehende Entsäuerung statt, die allmählich ausgeglichen werden muß. Infolgedessen braucht der Wein nach der Entsäuerung wahrscheinlich nicht längere Zeit gelagert zu werden; er ist nach der Abscheidung des Weinstein, die sehr schnell vor sich geht und im allgemeinen binnen 24 Stunden beendet ist, trinkfertig. Trübungen des Weines finden beim Hinzufügen des Dikaliumtartrates nicht statt; bisher wurden wenigstens keine beobachtet. Man kann daher die Entsäuerung sogar in der Flasche vornehmen. Über diese die Praxis betreffenden Fragen müssen jedoch weitere Erfahrungen gesammelt werden.

e) Da der Säuregrad des Weines im wesentlichen derselbe bleibt, ob sich der Weinstein noch in übersättigter Lsg. befindet oder abgeschieden hat, kann die Feststellung der zur Entsäuerung einer bestimmten Menge Weines erforderlichen Menge Dikaliumtartrat in der Weise erfolgen, daß man unter Umrühren so viel von der konz. Salzlsg. zufließen läßt, bis die Kostprobe befriedigend ausfällt. Auch für die Kostprobe ist es gleichgültig, ob sich der Weinstein ausgeschieden hat oder nicht.

Auch die vorliegenden Unterss. haben ergeben, daß auf den Wein die Gesetzmäßigkeiten anwendbar sind, nach denen sich der Säuregrad von Säurelsgg. bei Ggw. von Salzen regelt, und daß ein Fortschritt durch die Anwendung der physikalisch-chemischen Lehren möglich ist. Nachdem die zwischen Theorie und Praxis scheinbar bestehenden Widersprüche aufgeklärt sind, ist zu wünschen, daß mit diesem Entsäuerungsverf. in den Kreisen der Winzer und Weinhändler möglichst vielseitige Verss. gemacht werden, inwieweit es sich für die praktischen Verhältnisse eignet. (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 65—86. 1/3. [20/12. 1916]; Lab. f. angew. Chemie, München). BYK.

Theodor Paul, *Physikalische Chemie der Lebensmittel. IV. Wissenschaftliche Weinprobe zur Feststellung der Beziehungen zwischen der Stärke des sauren Geschmacks und der Wasserstoffionenkonzentration.* (Vgl. vorst. Ref.). Durch Entsäuerung mit Hilfe von Dikaliumtartrat lassen sich Weinproben herstellen, die sich nur durch ihre Azidität voneinander unterscheiden. Vier Proben mit abgestuftem H-Ionengehalt wurden auf der Jahresversammlung der Bunsengesellschaft den Teilnehmern zur Beurteilung der Reihenfolge der Aziditäten nach dem Geschmack vorgesetzt. Dabei beurteilten 60% der Teilnehmer an der Kostprobe die Reihenfolge ohne Fehler, 29% mit einem Fehler, 11% mit mehr als einem Fehler. Hieraus ergibt sich, daß es auch Personen, die im Weinproben weniger geübt sind, möglich ist, geringe Unterschiede von 0,3 mg-Ion H in 1 l durch den Geschmack festzustellen. (Ztschr. f. Elektrochem. 23. 87—93. 1/3; München, Univ.-Lab. f. angew. Chemie). BYK.

C. Baumann und J. Großfeld, *Organisches Nichtfett und Stickstoffsubstanz der Fleischwaren, Erwiderung auf die Ausführungen von E. Feder* (S. 801). Die direkte Best. des N ist jedenfalls einfacher u. schneller auszuführen als die Best. des organ. Nichtfettes nach FEDER. Ob sich das Verf. der Vf. (S. 281) als brauchbar erweist, müssen weitere Unterss. erweisen. Unmöglich scheint es nicht zu sein. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg. u. Genußmittel 33. 308—9. 1/4. Recklinghausen.) RÜHLE.

Alexander Kossowicz, *Die Sterilisation der Fleischkonserven und die Betriebskontrolle in Fleischkonservenfabriken.* Vf. hat als Erreger der mit Gasbildung verknüpften Fäulnis der Fleishdauerwaren (Bombage, Auftreiben der Büchsen) eine sporenfreie, gasbildende Bakterie nachgewiesen, die als *Proteus vulgaris* erkannt wurde, und später mit Nassau zusammen (Wiener Tierärztl. Monatsschrift 3. 81.



[1916] und Kossowicz, *Ztschr. f. Fleisch- u. Milchhygiene* 27. 49 [1916]) als die beiden Haupterreger der Fleischfäulnis den *Proteus vulgaris* und *Bacillus putrificus* festgestellt. Erst nach diesen Feststellungen u. dem genauen Studium des physiologischen Verhaltens beider Bakterien hat die Herst., Sterilisation und Aufbewahrung der Fleischdauerwaren auf eine exakte wissenschaftliche Grundlage gestellt werden können. An Hand dieser Erkenntnisse und eigener Verss. erörtert Vf. die Herst. von Büchsenfleisch (Vgl. auch Vf. S. 431 u. 671.) (*Chem.-Ztg.* 41. 211—13. 10/3. Wien.) RÜHLE.

Artur Fornet, *Die Theorie der Brotbereitung*. Zusammenfassende Besprechung der bei der Brotbereitung üblichen Verff. und der dabei wirksamen Einzelvorgänge. (*Umschau* 21. 63—67. 20/1.) RÜHLE.

A. Verda und Vittorio Frascina, *Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung von Maisgrießen und der Ausbeute an solchen Erzeugnissen*. Da das glasige Aussehen der Maiskörner nicht auf einem Gehalt an Protein, wie bei Weizen u. Gerste, sondern auf einer dichteren Lagerung der Maisstärkekörner beruht, lag die Annahme nahe, daß diese nur durch Ausschluß der anderen Bestandteile, insbesondere der Mineralstoffe vor sich gehen könne. Es wurde deshalb vermutet, daß der Gehalt an Mineralstoffen in einer gewissen Beziehung zur Ausbeute stehen würde. Diese Vermutung wurde durch die angestellten Verss. nicht bestätigt. Eine Kontrolle der Erzeugung von Maisgrieß kann somit auf die Best. der Mineralstoffe nicht begründet werden. (*Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg.* 8. 50—55. Lugano. Kantonslaboratorium.) RÜHLE.

Johns. Haas, *Die Rolle des Calciumcarbonates im Backpulver*. Vf. bezweifelt die gesundheitsschädliche Wrkg. von Teigwaren, welche unter Anwendung eines  $\text{CaCO}_3$ -haltigen Backpulvers hergestellt wurden. Backpulver mit 20%  $\text{CaCO}_3$  sind unter keinen Umständen als gesundheitsschädlich zu erachten. (*Chem.-Ztg.* 41. 325. 18/4. Göttingen.) SCHÖNFELD.

M. G. Quirin und A. Leroy, *Birmabohnen*. Bei der Unters. von 12 Sack Birma- oder Rangoonbohnen wurde stets ein merklicher Gehalt von HCN festgestellt, und zwar in Mengen von 0,016—0,038 g HCN auf 100 g Bohnen. (*Ann. des Falsifications* 9. 456—59. Dezember 1916. Reims.) GRIMME.

M. Klostermann u. K. Scholta, *Über bleihaltiges Pflaumenmus*. Neun Proben enthielten in 100 g 0,033—0,104 g Pb. Vff. haben bei der Veraschung ohne jeden Zusatz nach SALKOWSKY (S. 532) auch richtige Werte gefunden, ziehen aber die Veraschung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$ , die nach der von den Vff. erprobten Handhabung beschrieben wird, vor, da sie schnell arbeitet und sich fast für alle Fälle bewährt hat. (*Ztschr. f. Unters. Nahrsg. u. Genußmittel* 33. 304—6. 1/4. [2/2.] Halle a. S. Chem. Unters.-Amt am Hyg. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

Julius Tóth und Karl Dangelmajer, *Über Entnicotinisierung des Tabakrauches*. Die Verss. sollten entscheiden, ob das Zurückhalten des Rauchenicotins mit tannierter Baumwolle, die sich in damit versehenen Zigarrettenhülsen befindet, eine chemische oder physikalische Ursache habe. Die beim Verrauchen der Zigarretten benutzte Apparatur ist die früher (*Chem.-Ztg.* 33. 866; C. 1909. II. 926) beschriebene. Nach dem Verrauchen wurden die Wattebüsche quantitativ aus den Hülsen entfernt, mit 25% KOH durchtränkt, nach 1 Stde. mit Gips verrieben u. mit Ä. ausgezogen; diese Auszüge wurden mit HCl angesäuert, von Ä. befreit, filtriert u.



im Filtrate das Nicotin als Silicowolframat gefällt u. weiter wie früher verfahren (vgl. Vf. Chem.-Ztg. 35. 926 u. 1047; C. 1911. II. 1068). Die in die mit verd.  $H_2SO_4$  beschickten 3 Absorptionsgefäße gelangte Nicotinmenge wurde, wie oben angegeben, bestimmt. Es zeigte sich, daß die mit tannierter Watte versehenen Zigarrettenhülsen von dem in den Rauch übergegangenen Nicotin praktisch irgend nennenswerte Mengen davon nicht zurückhalten, wohl weil die in ihnen enthaltene Watte in zu geringer Menge vorhanden ist. Verwendet man in den Hülsen nur reine nicht tannierte Watte, so hält sie fast ebensoviele Nicotin zurück wie die tannierte Watte. Danach würde es sich um eine rein mechanische, nicht chemische Wrkg. der Watte handeln. (Vgl. nachf. Ref.) (Chem.-Ztg. 40. 1013. 29/11. 1916.)

RÜHLE.

**B. Kissling**, *Über Entnicotinisierung des Tabakrauches*. TÓTH und DANGELMAJER (vergl. vorstehendes Referat) haben gefunden, daß die handelsüblichen mit Tanninwatte beschickten Zigarrettenhülsen nur verschwindende Mengen des im Tabakrauche enthaltenen Nicotins zu binden vermögen. Nach früheren Unters. des Vfs. (DINGLERS Polytechn. Journ. 244. 64; [1882]) verursacht kleine Mengen nicotinbindende Chemikalien enthaltende Watte keine nennenswerte Abscheidung des Nicotins, bei größeren Mengen Watte braucht man keine Chemikalien, da dann die Watte zur Aufnahme des Nicotins allein genügt, wie auch TÓTH und DANGELMAJER gefunden haben. Die Bindung des Nicotins durch Chemikalien kommt unter den gegebenen Verhältnissen überhaupt nicht in Betracht. (Vgl. nachf. Ref.) (Chem.-Ztg. 41. 309. 11/4. 1917. [Dez. 1916]. Bremen.)

RÜHLE.

**Karl Dangelmajer**, *Über Entnicotinisierung des Tabakrauches*. Vf. hat in der mit TÓTH zusammen ausgeführten Arbeit (vgl. vorst. Ref.) KISSLINGs Priorität in dieser Frage nicht bestreiten, sondern nur dessen Behauptung bestätigen wollen. Durch von neuem angestellte Verss., über die berichtet wird, gelangt Vf. zu dem gleichen, mit KISSLINGs Erfahrungen übereinstimmenden Ergebnisse. (Chem.-Ztg. 41. 309. 11/4. [15/3.] Budapest.)

RÜHLE.

**J. de Grobert**, *Kriegsnahrungsmittel: Bierhefe und isländisches Moos*. Es wird berichtet, daß in Deutschland die in den Brauereien abfallende Hefe nach geeigneter Aufarbeitung nicht nur als Futtermittel für Tiere dient, sondern daß sie aus der Not der Stunde auch zur menschlichen Ernährung herangezogen wird; dazu wird eine besondere Hefe in großen Mengen nach dem Verf. von HAYDUCK u. NAGEL in einer Zuckerlsg. unter Zusatz von  $(NH_4)_2SO_4$  gezüchtet. Solche Hefe hat keinen unangenehmen Geschmack u. dient vor allem zur Verbesserung des K-Brottes. Andererseits wird nach JACOBI in Tübingen auch das isländische Moos (*Cetraria Islandica*), das durch seinen Gehalt an *Lichenin* ausgezeichnet ist, verarbeitet; man entbittert es zunächst durch digerieren mit Sodalsg. und kocht es dann mit W. und verwendet die nach dem Abkühlen entstehende Gallerte als solche oder nach dem Trocknen und Pulvern als Mehl. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 117—18. Okt.-Nov.-Dez. 1915.)

RÜHLE.

**G. Barrier**, *Kontrolle der Herstellungs- und Verkaufsbedingungen für Fleischkonserven*. Vf. bespricht eingehend die Notwendigkeit der staatlichen Kontrolle bei der Herst. und dem Verkauf von Fleischkonserven und empfiehlt folgende Forderungen als Gesetz: Die Konservenfabriken sollen staatlich beaufsichtigt werden, um die Verarbeitung verdorbenen Materials und unsachgemäße Fabrikation zu verhindern. Die fertigen Packungen sollen genaue Inhaltsangabe unter Kennzeichnung der Bestandteile in Prozenten, mit Ausnahme von Gewürzzugaben, tragen. (Ann. des Falsifications 9. 470—75. Dezember 1916.)

GRIMME.



P. Carles, *Bedeutet der Zusatz von Sehnen und Haut zu Fleischkonserven eine Fälschung?* Auf Grund der einschlägigen Literatur und eigener Verss. kann bei Fleischkonserven ein Gehalt bis zu 10% Sehnen und Haut zugelassen werden. (Ann. des Falsifications 9. 465—69. Dezember 1916. Paris. Académie de Médecine.) GRIMME.

## Medizinische Chemie.

H. Keitler und R. Wolfsgruber, *Über Beeinflussung der Phagozytose bei Pferdeleukocyten durch menschliches Serum.* Aus den mitgeteilten Verss. geht hervor, daß menschliches Serum in jedem Falle auf die Phagozytose der Pferdeleukocyten herabsetzend wirkt. Eine Gesetzmäßigkeit für Kranke oder Gesunde war nicht festzustellen. (Wien. klin. Wchschr. 29. 1429—31. 9/11. 1916. Aus der gynäkologischen Abteil. des Kaiser Jubiläumsspitals der Stadt Wien.) BORINSKI.

E. Weil und A. Felix, *Untersuchungen über das Wesen der Fleckfieber-Agglutination* (vgl. Vf., Wien. klin. Wchschr. 29. 974; C. 1916. II. 591.) Die Ergebnisse von Verss., die zum Teil gemeinsam mit A. FELIX ausgeführt wurden, werden folgendermaßen zusammengefaßt. Gegen die Ansicht, daß die Fleckfieberagglutination auf eine nichtspezifische physikalisch-chemische Veränderung des Blutes zurückzuführen ist, spricht die Spezifität der Agglutinine, die Spezifität der Bakterien und das Auftreten und Verschwinden der Agglutinine, welche streng den Gesetzen der spezifischen Antikörper folgen. Auch die Annahme einer Paragglutination ist unwahrscheinlich infolge der absoluten Persistenz der Agglutinabilität, des Fehlens von paragglutinogenen Gruppen, des konstanten Unterschiedes zwischen den Stämmen vom Typus  $X_2$  und  $X_{19}$  und die Verschiedenheit der bindenden Gruppen von  $X_2$  und  $X_{19}$  gegenüber der Fleckfieberagglutination. Eine antigene Wrkg. saprophytischer, überall vorkommender Proteusstämmen ist aus dem Grunde auszuschließen, weil die Rk. bei Erkrankungen, bei denen eine solche Annahme denkbar wäre (Typhus, Enteritis, Dysenterie) stets fehlt, und weil die im Darm vorkommenden gewöhnlichen Proteuskeime von den X-Stämmen, die nach den bisherigen Ergebnissen nur bei Fleckfieber gefunden wurden, völlig verschieden sind. Die unspezifischen Proteusstämmen lassen sich ihrem serologischen Verhalten nach in 3 Gruppen einteilen: Gruppe I, welche vom künstlich erzeugten Immunsrum der X-Stämme des Kaninchens oder des Menschen gar nicht, Gruppe II, welche schwach, Gruppe III welche stark agglutiniert wird. Mit dem Fleckfieberkrankenserum geben jedoch die saprophytischen Stämme aller 3 Gruppen keine spezifische Rk. Nur das Serum des fleckfieberkranken Menschen ist zur Erkennung der spezifischen Proteusstämmen geeignet; durch ein mit diesen hergestelltes künstliches Immunsrum sind die spezifischen Stämme von den unspezifischen der Gruppe III nicht zu unterscheiden. Dieses Verhalten macht die Annahme zweier Antigene nötig, und zwar eines Antigens der Bakteriensubstanz, welches bei den spezifischen und unspezifischen der Gruppe II oder III ähnlich oder identisch ist, und eines spezifischen Antigens, welches nur die H-Stämme besitzen, und welches ausschließlich im erkrankten Organismus unter der Mitwirkung der spezifischen Krankheitszweige die B. der Agglutinine bedingt. Die Stämme vom Typus  $X_2$  verhalten sich zu jenen vom Typus  $X_{19}$ , wie schwer zu leicht agglutinablen Stämmen, und auch ihre Tätigkeit im Organismus Fleckfieberkranker scheint von diesen Gesichtspunkten aus verständlich. Nach den bisherigen Ermittlungen hat nur die Vorstellung, daß die konstante Anwesenheit der spezifischen Proteusstämmen bei Fleckfieber die Fleckfieberagglutination bedingt, Anspruch auf Wahrscheinlichkeit. Eine ätiologische Bedeutung dieser Keime wird erst dann anzunehmen sein, wenn



ihre Identität mit dem Läusevirus sicher erwiesen ist. (Wien. klin. Wchschr. 30. 393—99. 27/3. Aus dem K. K. großen mobilen Epidemielab. Nr. 5. BORINSKI.

**Emil Epstein und Gustav Morawetz, Zur Serodiagnostik des Fleckfiebers.** Eine Nachprüfung der WEIL-FELIXschen Agglutinationsprobe u. der WELTMANNschen Trübungsreaktion. Als unterer Grenzwert der für Fleckfieber charakteristischen Rk. mit dem Stamme X<sub>10</sub> muß die 100fache Serumverdünnung gelten. Ein Anfangstiter unter 1:100 unterstützt bei Vorhandensein klinischer Fleckfiebersymptome die Wahrscheinlichkeitsdiagnose. Die WEIL-FELIXsche Rk. hatte in allen durch den klinischen Verlauf festgestellten u. auch durch die histologische Unters. der Exantheme bestätigten Fleckfieberfällen ausnahmslos ein positives Ergebnis u. ist daher für die Diagnose Fleckfieber als unbedingt beweisend anzusehen. Die absolute Höhe des Höchstiters betrug in mehr als 40% der untersuchten Fälle über 1:10000. Der Zeitpunkt des Höchstiters liegt meist nahe am Entfieberungstermine. Die Dauer des positiven Ausfalls erstreckt sich fast ausnahmslos über viele Wochen. Das Überdauern der Rk. lange über den Zeitpunkt der Heilung hinaus ist für die Feststellung eines überstandenen Flecktyphus von größter Bedeutung. Die WEIL-FELIXsche Rk. ergibt auch im Leichenserum einwandfreie Resultate. In allen Kontrollfällen hatte die WEIL-FELIXsche Rk. ein negatives Ergebnis. — Die WELTMANNsche Trübungsreaktion (vgl. folgend. Ref.) kann zur Entscheidung der Diagnose nicht herangezogen werden, da sie einerseits in der Frühperiode versagt, andererseits in 6% der untersuchten Seren von Nichtfleckfieberkranken positiv ausfiel, während 16% von Fleckfieberseren dauernd eine negative Trübungsreaktion zeigten. Dagegen kann sie neben der WEIL-FELIXschen Rk. während der späteren Beobachtungszeit als leicht anstellbare Kontrollprobe zu derselben in Betracht kommen. (Wien. klin. Wchschr. 30. 399—408. 29/3. Aus der Prosektur und aus der Abt. f. Infektionskrankh. des K. K. FRANZ JOSEFS-Spitals in Wien.) BORINSKI.

**Oskar Weltmann, Weiterer Beitrag zur serologischen Fleckfieberdiagnose.** (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hat in einer früheren Arbeit (vgl. Wien. klin. Wchschr. 29. 573) eine Fleckfieberser. angegeben, welche darauf beruht, daß die bei fast allen Seren nachweisbare Eigenschaft, sich bei Zusatz der zehnfachen Menge dest. W. zu trüben, bei Fleckfieberseren in einem gewissen Stadium der Erkrankung besonders stark ausgeprägt ist. Vf. empfiehlt, nunmehr das Serum mit W. im Verhältnis 1:5 zu verdünnen, u. schränkt die Beobachtungsdauer von 15 auf 2 Minuten ein. Die Trübungsrk. tritt gegen Ende der zweiten Krankheitswoche auf u. verschwindet gewöhnlich 2 Wochen nach der Entfieberung. Sie ist ein konstantes Serumsymptom im Verlaufe des Exanthematicus und als solches eine wesentliche Stütze bei der Diagnose klinisch wenig ausgeprägter Fälle. (Wien. klin. Wchschr. 30. 408—9. Aus dem K. K. bakter. Lab. Nr. 7 einer Quartiermeisterabt.) BORINSKI.

**Alfred Arnstein, Zur Bewertung der Weil-Felixschen Fleckfieberreaktion.** Auf Grund der eigenen Beobachtungen wird der Wert der WEIL-FELIXschen Rk. für die Fleckfieberdiagnose bestätigt. Bei Bewertung einer im Verlaufe einer fieberhaften Erkrankung auftretenden, schwach positiven (bis 1:100) WEILschen Rk. bei Personen, bei denen die Möglichkeit einer schon früher überstandenen Fleckfieberinfektion besteht, ist Vorsicht geboten. Es kann anscheinend vorkommen, daß bei Fleckfieberrekonvaleszenten eine bereits negative WEILsche Rk. während einer fieberhaften Erkrankung in niederen Titergraden wieder positiv wird. (Wien. klin. Wchschr. 30. 409—10. 29/3. Aus einem K. K. Epidemiespital der Quartiermeisterabt. Nr. 14.) BORINSKI.



K. Minarik und K. J. Schopper, *Zur Therapie der tropischen Malaria*. Es wird über die mkr. feststellbare Wirkungsweise der verschiedenen Behandlungsweisen berichtet, sowie über Vers., durch subcutane Deponierung des Chinins einen auf längere Zeit sich erstreckenden Einfluß auf den Erreger der *Malaria tropica* auszuüben. Es wurde festgestellt, daß Salvarsan keinen nennenswerten, direkt schädigenden Einfluß auf die Malariaplasmodien ausübt, die Therapie aber sehr wesentlich durch rascheres Eintreten der Rekonvalescens unterstützt. Bei der Darreichung von Chinin per os setzt nach 2 Stdn., bei intravenöser Darreichung schon nach 1 Stde. eine Schädigung nahezu ausschließlich der ungeschlechtlichen Formen ein. Wird der Chininangriff nicht fortgesetzt, so beginnt die Schädigung nach 15—16 Stdn. abzunehmen und ist nach 24 Stdn. nicht mehr zu beobachten. Um Chinin subcutan in größeren Mengen deponieren zu können, wurde eine heiß hergestellte 50%ige Lsg. von Chininum bisulfuricum in gleichen Teilen Glycerin und physiologischer NaCl-Lsg. bei Körpertemp. injiziert. Bei dieser Darreichungsform wird die Wrkg. des Chinins gelegentlich nach 36 Stdn. unzulänglich. Andererseits beträgt aber die Wirkungsdauer des unter Glycerinzusatz einverleibten Chinins ca. das Doppelte von der des per os und intravenös verabreichten Chinins. Es scheint auf Grund der mkr. Befunde zweckmäßig zu sein, innerhalb von 36 bis 48 Stdn. nach der ersten eine zweite Injektion von je 2,5 g Chinin zu verabfolgen, da hierdurch einerseits die ungeschlechtlichen Trophicformen sowohl, als auch die vermutlich vom Glycerin in das periphere Blut aufgeschwemmten geschlechtlichen Parasiten geschädigt werden, andererseits der Organismus nicht zu sehr mit Chinin überschwemmt wird. (Wien. klin. Wchschr. 30. 426—32. 5/4.) BORINSKI.

Gustav Schimert, *Eigenserum bei Malaria tropica*. Auf Grund der an 40 Patienten gemachten Erfahrungen bei der Behandlung mittels Eigenserum werden folgende Schlüsse gezogen: Aus dem mkr. Blutbild ist eine Beeinflussung der Parasiten durch das Eigenserum nicht ersichtlich. Nahezu ausnahmslos trat innerhalb 1—3 Tagen eine subjektive und objektive Besserung ein. Die Ödeme wurden günstig beeinflußt. Wiederholt waren reichliche Schweißabsonderungen zu beobachten; der Ernährungs- und Kräftezustand besserte sich, desgleichen der Hämoglobingehalt. Eine direkte kurative Beeinflussung der Krankheitsursache ist demnach bei der Eigenserumbehandlung nicht ersichtlich. Dagegen ist sie zweifellos ein sehr leistungsfähiger, wichtiger Faktor auch bei schweren Malariakerkrankungen, und zwar hauptsächlich durch die günstige Einw. auf die Folgezustände. (Wien. klin. Wchschr. 30. 432—36. 5/4. Aus dem K. K. Reservespital Schkodra.)

BORINSKI.

Benno Stein, *Malariaparasiten und Neosalvarsan*. In einer früheren Mitteilung (vgl. Wien. klin. Wchschr. 29. 1071; C. 1916. II. 681) ist über die Beeinflussung des Tertianaerregers durch Neosalvarsan berichtet worden. Vf. hat nunmehr seine Beobachtungen auch auf die Tropikaparasiten ausgedehnt und hat gefunden, daß die Jugendformen derselben, die „kleinen“ Tropikaringe, sowie deren unmittelbare Vorstufen, die Teilungsformen, dem Neosalvarsan gegenüber sich im Gegensatz zu den bisherigen Literaturangaben keineswegs resistent verhalten, sondern demselben unterliegen. Scheinbar wird ihre Weiterentwicklung behindert. Um diesen Erfolg zu erreichen, ist es allerdings notwendig, das Präparat in jenem Moment in die Blutbahn zu bringen, wenn die der Salvarsanwirkung zugänglichen Formen im Blute kreisen. Den erwachsenen geschlechtlichen und ungeschlechtlichen Tropikaparasiten vermag das Salvarsan nicht beizukommen. Diese sind es hauptsächlich, die dem Medikament bei der bisher üblichen Darreichung während des Fiebers ausgesetzt waren. Hingegen gelingt es, bei der Injektion vor dem Anfall an Hand der vom Vf. beschriebenen Blutunterss. einen bevorstehenden Anfall sogar zu



kupieren. (Wien. klin. Wchschr. 30. 436—38. 5/4. Aus dem städt. Epidemiespital in Zagreb.)

BORINSKI.

**Martin Heidenhain**, *Über neuere Sublimatgemische*. Die bisher benutzte Sublimat-Kochsalzlösung mit 9%  $\text{HgCl}_2$  führt zu häufig zu Schrumpfung. Sie kann mit Vorteil zur Hälfte des  $\text{HgCl}_2$ -Gehaltes verdünnt werden; dann treten keine Schrumpfung mehr ein, aber das kollagene Bindegewebe wird nun nicht mehr genügend fixiert. Dieser Übelstand wird durch Zusatz von wenigstens 20% Formol beseitigt, so daß die neue Lsg. aus 4,50 g  $\text{HgCl}_2$ , 0,5 g NaCl, 80 ccm W. und 20 ccm Formalin sich ergibt. Die gleiche Veränderung wird an dem Gemisch, das noch Essigsäure (4 ccm Eg.) und Trichloressigsäure (2 g) enthält und in der neuen Form als „Susa“ bezeichnet wird, vorgenommen. Dieses Gemisch wird als hervorragendes, die Färbbarkeit der Gewebe förderndes Fixierungsmittel empfohlen. Nach seiner Anwendung dürfen die Gewebe nicht mit W. gespült werden; sie sind vielmehr sofort in vielmal zu wechselndes A. von wenigstens 90% zu übertragen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 33. 232—34. 5/4. [27/12. 1916.] Tübingen.)

SPIEGEL.

**Galewsky**, *Cignolin, ein synthetisches deutsches Chrysarobin, und Laneps, eine neue Salbengrundlage*. (Vgl. MEIROWSKY u. STIEBEL, S. 121.) Vf. sieht den Wert des Cignolins gegenüber dem Chrysarobin in seiner intensiven Wrkg., seiner gleichbleibenden chemischen Zus., der geringen Reizung der Haut und der geringen Färbung der Wäsche. — Laneps (vgl. S. 599) hat sich als indifferente, neutrale Salbengrundlage gut bewährt. (Dtsch. med. Wochenschr. 48. 238—39. 22/2. Aus dem Reservelazarett I. Dresden.)

BORINSKI.

**Ed. Deslesquelle**, *Behandlung des für die Chirurgie bestimmten Catguts vor seiner Sterilisierung*. Wenn ein zuvor durch Ä.,  $\text{CS}_2$ , Bzl., Aceton etc. entfettetes Catgut in 10%ig. alkoh. Eucalyptollsg. bei 60° tyndallisiert wird, so kommt es, besonders im Winter, nicht selten vor, daß sich in dieser alkoh. Fl. beim Erkalten ein flockiger Nd. bildet. Diese Erscheinung wird vermieden, wenn man die sog. Entfettung des Catguts durch höchstens 48stdg. Erhitzen des Prod. mit 90%ig. A. auf 60° — 100°g Catgut mit etwa 570 g A. — ausführt. Die durch den A. entfernte Substanz besteht aus Fett, Alkali- und Erdalkalifeifen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 24. 35—38. Jan.—Febr.)

DÜSTERBEHN.

**G. Hoppe-Seyler**, *Über indigobildende Substanzen im Urin (Harnindican), ihre bakterielle Zersetzung und Indigurie*. Zusammenfassung früherer Arbeiten (Ztschr. f. physiol. Ch. 97. 171 u. 250; C. 1916. II. 930 u. 1183). (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 1213—14. 5/10. 1916. Kiel.)

PFLÜCKE.

## Pharmazeutische Chemie.

**J. Herzog**, *Vorschläge und Wünsche für die neue Ausgabe des Deutschen Arzneibuchs*. Es wird dem Wunsche Ausdruck gegeben, im Deutschen Arzneibuch neben der Pflege der Wissenschaft auch den Interessen der Praxis in weitestem Maße Rechnung zu tragen und demzufolge eine möglichste Vereinfachung der Methoden anzustreben. Vf. beabsichtigt, in einer Reihe von Artikeln auf Grund der im Laboratorium der Hageda gesammelten Erfahrungen Vorschläge in bezug auf die Abfassung der Neuausgabe des Arzneibuches folgen zu lassen. — 1. Die Best. des F. (Mitbearbeitet von M. LEONHARD.) Bzgl. der Best. des F. von Fetten und fettähnlichen Stoffen wird vorgeschlagen, das alte Verf. des D. A. B. IV. im beiderseitig



offenen Glasröhrchen wieder aufzunehmen, und zwar die Röhrchen direkt durch Hineindrücken in das ungeschmolzene Fett zu füllen. Ein vorheriges Schmelzen der M. ist nur bei weißem Wachs und festem Paraffin notwendig. Als F. ist anzusehen derjenige Wärmegrad, bei dem das Fettsäulehen durchsichtig wird oder in die Höhe schnellt. (Apoth. Ztg. 32. 188—90. 7/4.) DÜSTERBEHN.

J. Chevalier, *Ernte und Anbau von Medizinalpflanzen*. Winke zur sachgemäßen Ernte wildwachsender Medizinalpflanzen und Aufforderung zu ihrem systematischen Anbau. An der Hand von 2 Beispielen (Melisse und Pfefferminz) werden Rentabilitätsberechnungen angeführt. In einem Nachwort warnt A. Goris vor der Sammelwut nicht sachkundiger Personen, wodurch leicht unliebsame Verwechslungen bewirkt werden können, und wendet sich hauptsächlich an den Apothekerstand als den berufenen Vorkämpfer für die Arzneipflanzenkultur. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 24. 46—61. Januar.) GRIMME.

Em. Senft, *Über die Kultur der Drogenpflanzen*. Vf. schildert in einem am 7. Febr. in der Zoolog.-botan. Gesellschaft zu Wien gehaltenen Vortrag die Entw., Bedeutung und Aufgaben der Kultur der Drogenpflanzen. (Pharm. Post 50. 165 bis 166. 3/3. 173—74. 7/3. 181—83. 10/3.) DÜSTERBEHN.

B. Delaunay, *Herstellung von Gazekompressen, welche auf bloßgelegter Oberfläche nicht ankleben*. Man löst 30 g weiße Vaseline in 30 g Vaselineöl, verd. die Lsg. mit 80 cem Lg. und tränkt 100 g Gazekompressen mit dieser Fl. Nach 1 bis 2 Stdn. verdunstet man den größten Teil des Lg. im Luftstrom und sterilisiert die Kompressen  $\frac{1}{2}$  Stde. im Autoklaven unter einem Druck von einer Atmosphäre. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 24. 33—35. Jan.—Febr.) DÜSTERBEHN.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. (Vgl. S. 273.) *Jodstreupulver* „Krem!“ besteht aus einer neutralen, organischen Jodverb. in Form eines grauschwarzen, sehr fein verteilten, nicht hygroskopischen Pulvers. — *Paramorfan* ist das salzsaure Salz des dihydrierten Morphins,  $C_{17}H_{21}NO_5 \cdot HCl$ , weißes, krystallinisches Pulver, sl. in W., swl. in A. unl. in Ä. — *Valan* ist eine neue Salbengrundlage, die bis zu 300% W. aufnehmen kann. Diese Fähigkeit zur Wasserbindung kann noch durch Zusatz von Vaseline, Öl oder anderen Fettstoffen beliebig gesteigert werden. Unter Valan wird die reine Fettgrundlage, unter A-Valan diejenige mit Wasserzusatz, unter T-Valan diejenige mit Talcumzusatz verstanden. — *Combelen*, ein neues Antidiarrhoicum, ist eine Kombination aus gleichen Teilen Resaldal und Etelen. (Pharm. Ztg. 62. 130. 28/2. 158. 14/3. 174—75. 21/3. 222. 11/4. 251. 25/4. 266. 2/5. 282. 9/5.) DÜSTERBEHN.

S. Babow, *Übersicht der im Laufe des Jahres 1916 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel*. (Vgl. Chem.-Ztg. 40. 145; C. 1916. I. 1092.) Nach einigen einleitenden Bemerkungen über den Einfluß des gegenwärtigen Krieges auf die Arzneimittelversorgung des Inlandes und feindlichen Auslandes weist Vf. erneut auf die Gefahr hin, die durch Verwechslung ähnlich klingender Namen ganz verschiedener Mittel entstehen kann, und bringt dann eine, wie im Vorjahre, zunächst nach der angeblichen Wrkg. angeordnete Übersicht der neuen Mittel und dann eine kurze Beschreibung derselben in alphabetischer Reihenfolge. Wiedergegeben werden hier nur die im C. noch nicht a. s. O. erwähnten Mittel. — *Aromit* ist nach Angabe von SARASON bereiteter Badezusatz, der als „kolloidale Lsg. aromatischer Öle“ bezeichnet wird. — *Barbäthyl* ist ein neuer Name für Veronal. — Unter dem Namen *Dormigene* bringen



ALLEN & HANBURY, London, das Bromural widerrechtlich in Verkehr. — *Ergopan* ist eine Mutterkornzubereitung, die in fl. Form und in Tabletten auf den Markt kommt und die wirksamen Bestandteile des Mutterkorns enthalten soll. — *Laudanum-Scopolamin* dient zur Einleitung des Dämmer Schlafes. — *Laudopan* ist ein die Hauptalkaloide des Opiums enthaltender Opiumersatz. — *Nealpon* ist eine neue Bezeichnung für eines der vielen Ersatzpräparate für Pantopon. — *Reconvalescendum* „Bürger“ ist ein aus frischer Wurzel hergestelltes, fl. Baldrianpräparat. — *Sapartil* nennt sich ein fettfreies Seifenersatzmittel, dem sich auch arzneiliche Stoffe beimischen lassen. — *Somnacestin*, zuvor Veronacetin, dann Veranacetin genannt, ist eine hypnotisch wirkende Spezialität, bestehend aus einem Gemenge von 0,3 diäthylbarbitursäurem Na, 0,25 Phenacetin, 0,025 Kodeinphosphat. — *Thymosatum* (Extr. thymi com. Dr. HAAS), eine braunrote, sirupöse Fl., enthält als wirksame Bestandteile die Dialsalze von Thymus Serpyllum, Thymus vulgaris, Grindelia robusta, Aconitum Napellus, sowie geringe Mengen Boroform und NaBr. — *Totopon* nennt sich eines der vielen Ersatzpräparate für Pantopon. — *Unguentum molle novum* besteht aus 17,5 Adeps Lanae anhydr., 18,5 Paraffin. solid., 65,0 Paraffin. liquid., 20,0 Aqua dest. — *Unguentum neutrale D. A. V.* ist eine gelbe, weiche, neutral reagierende Salbengrundlage, geeignet als Ersatz für Schweineschmalz, Vaseline und Lanolin. — *Yohidrol* ist der geschützte Name für Yohimbin hydrochloric. RIEDEL. (Chem.-Ztg. 41. 285—86. 4/4. 298—300. 7/4. 314—16. 14/4. Bern.)

DÜSTERBEHN.

A. Goris, *Herstellung der Catgutsaite*. Beschreibung der Herstellung von der Gewinnung und Behandlung des Schafdarms bis zur letzten Behandlung, die durch den Apotheker erfolgen sollte, auf Grund der früheren Erörterungen (vgl. Ann. Inst. Pasteur 30. 5; C. 1916. I. 854. — Bull. d. Sciences Pharmacol. 23. 67. 141; C. 1916. II. 235. 514.) mit Angabe von Prüfungsverfahren in den verschiedenen Stufen. Die Forderungen, denen entsprochen werden muß, lassen sich zusammenfassen in Überwachung der fabrikmäßigen Herst. und Kontrolle der Sterilisation. (Ann. Inst. Pasteur 30. 707—38. 2 Tafeln. Dez. 1916. Lab. von BORREL.) SPIEGEL.

John Uri Lloyd, *Mastix und seine Verwendung im Orient*. Sammelbericht über Ursprung, Gewinnung und Handel des Mastixharzes. Von einheimischen Präparaten kommen vor allem in Frage der „Raki“, eine Art Mastixwein, hergestellt durch Dest. von Mastix und Anisöl mit A. in Ggw. von  $K_2CO_3$ , welcher nach Art des Absinths in Mischung mit W. genossen wird, außerdem ein Mastixgebäck aus Zucker, Citronensäure, Eiweiß und Mastix. (Amer. Journ. Pharm. 89. 1—8. Januar.)

GRIMME.

## Agrikulturchemie.

E. Blanck, *Fortschritte auf dem Gebiete der Agrikulturchemie* (vgl. C. 1916. I. 226). Berichterstattung über die Veröffentlichungen betreffend Bodenkunde, die Pflanze und Düngung, sowie Futtermittel und Tierernährung vom Juli 1915 bis Juli 1916. (Fortsch. der Chemie, Physik u. physik. Ch. 12. 162—88. 1/1.) PFLÜCKE.

Vincenz Pollack, *Zur Frage der Bodenbeweglichkeit und Druckhaftigkeit der „Tongesteine“ und verwandter Materialien*. Vf. diskutiert eingehend die Literatur und verschiedene sonst ihm bekannt gewordene Unterss. über Bodenbeweglichkeit, besonders vom Standpunkt der Kolloidchemie und Bodenkunde. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Kolloid-Zeitschrift 20. 33—39. Jan. 1917. [14/10. 1916.] Wien.)

GROSCHUFF.



H. Pellet, *Über die sogenannten katalytischen Stoffe, die bis jetzt bei der Zucht der Zuckerrübe wenig verwendet worden sind.* Es werden die Ergebnisse der Arbeiten von MUNERATI, MEZZADROLI und ZAPPAROLI (Staz. sperim. agrar. ital. 47. 817; C. 1915. I. 1081) hierüber besprochen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 213—19. Mai-Juni 1915.) RÜHLE.

E. Schribaux, *Die industrielle Gewinnung der Rübensamen durch die französische Landwirtschaft.* Vf. verweist auf einen Bericht an die Akademie der Landwirtschaft (Bulletin de l'Académie d'Agriculture 1915. Oktober), in dem er die einschlägigen Verhältnisse eingehend und umfassend dargelegt hat, und gibt hier daraus den Abschnitt wieder, der von Bestrebungen handelt, sich möglichst schnell in bezug von Rübensamen vom Auslande (Deutschland) unabhängig zu machen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 122—26. Okt.-Nov.-Dez. 1915.) RÜHLE.

Ralph M. Bohn, *Der Jodgehalt von Futterstoffen.* Zur Best. des Jods in organischen Massen hat sich dem Vf. das Verf. von KRAUSS, bei dem das Jod als PdJ<sub>2</sub>, colorimetrisch bestimmt wird (Journ. of Biol. Chem. 22. 115; C. 1915. II. 979) gar nicht bewährt, da es sich nicht empfindlich genug erwies. Die Methode von HUNTER (Journ. of Biol. Chem. 7. 321; C. 1910. II. 760), bei der die Jodide der Schmelze mittels NaClO zu Jodat oxydiert werden, gab ungleiche Resultate, während sich das an dritter Stelle ausprobierte Verf. von KENDALL (Journ. of Biol. Chem. 19. 251; C. 1915. I. 914), bei dem die Jodide der Schmelze mit Br<sub>2</sub> oxydiert werden, als stets zuverlässig bewährte.

Vf. hat mit Hilfe des letzteren Verf. den Jodgehalt einer großen Zahl von Futterstoffen, zweier natürlicher Wässer und einiger Steinsalzarten bestimmt und in der Mehrzahl der untersuchten Substanzen kein Jod, in einigen Spuren des Halogens gefunden. — Das Vork. von Jod in vegetabilischen Futterstoffen muß daher als zufälliger Befund betrachtet werden u. spielt für das Pflanzenwachstum schwerlich eine Rolle. Immerhin genügen die Spuren Jods offensichtlich für den Bedarf der pflanzenfressenden Tiere. (Journ. of Biol. Chem. 28. 375—81. Januar 1917. [8/11. 1916.] Madison. Lab. of Agricult. Chem. Univ. of Wisconsin.) RIESSER.

B. H. Carr, George Spitzer, R. E. Caldwell und O. H. Anderson, *Der Nutzen gewisser Milchersatzmittel bei der Kälberaufzucht.* Die Ausnutzung einer Reihe von Futtermischungen, aus verschiedenen Pflanzenmehlen und getrocknetem Blut zusammengesetzt, wurde in N-Bilanzverss. an Kälbern festgestellt. (Journ. of Biol. Chem. 28. 501—9. Januar 1917. [20/11. 1916.] La Fayette. Lab. of the Purdue Experim. Stat.) RIESSER.

## Mineralogische und geologische Chemie.

W. Voigt, *Fragen der Pyro- und Piezoelektrizität der Krystalle, III. Über die experimentelle Bestimmung der permanenten zentrisch-symmetrischen Momente.* Nach den mathematischen Entwicklungen des Vf. gestatten Beobachtungen über die Erregung zentrisch-symmetrischer Piezoelektrizität an gebogenen u. gedrillten Kreiszyllindern, die drei Konstituenten des permanenten räumlichen elektrischen Momentes eines Krystalles bis auf eine ihnen gemeinsame additive Konstante zu bestimmen. Die zentrisch-symmetrischen Erregungen verhalten sich hiernach durchaus abweichend von der früher allein in Betracht gezogenen polaren Piezoelektrizität, bei der keinerlei Beobachtungen Rückschlüsse auf die im Krystall vorhandenen permanenten räumlichen Momente gestatten. (Physikal. Ztschr. 18. 59—67. 1/2. [Dezember 1916]. Göttingen.) BYK.



**A. Johnsen**, *Die Anordnung der Atome in Krystallen*. Der Bericht umfaßt das Homogenitätsgesetz und Rationalitätsgesetz, die Symmetrieklassen und Symmetriegruppen, Raumgitter u. Translationsgruppen, Raumsysteme u. Raumgruppen, die möglichen Strukturen, die tatsächlichen Strukturen, Krystallmolekeln u. Krystallionen. (Jahrb. Radioaktivität u. Elektronik 14. 52—129. 20/2. [8/1.]) BYK.

**W. Bruhns und Werner Mecklenburg**, *Über die sogenannte Krystallisationskraft*. Die Vf. können die Versuche von GEORGE W. BECKER u. ARTHUR L. DAY (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1916. 337; C. 1916. II. 686) nicht als eine genügende Grundlage für die Einführung des Begriffes einer „Krystallisationskraft“ ansehen, halten vielmehr ihre Bedenken gegen das Vorhandensein einer besonderen Kraft, welche linear gepreßte Krystalle befähigen soll, gegen die pressende Kraft Arbeit zu leisten, durchaus aufrecht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1917. 123—27. 15/3. Clausthal u. Berlin-Lichterfelde-W.) ETZOLD.

**A. B. Dobrowolski**, *Die Eiskrystalle*. Vf. will auf Grund der bisherigen Untersuchungen die Gesamtheit der positiven Kenntnisse über die Eiskrystalle und die Lücken unseres Wissens über diese feststellen u. gründet seine Arbeit daher fast auf sämtliche Beobachtungen, Experimente und Mikrophotographien, die bislang veröffentlicht wurden und eine große Anzahl nicht veröffentlichter fremder und eigener Mikrophotographien (über 3000). Im vorliegenden 1. Teil der Arbeit werden die allgemeinen krystallographischen Eigenschaften der Eiskrystalle unabhängig von ihrer Entstehung und den besonderen Bedingungen ihres Wachstums dargestellt; Vf. gelangt zu folgenden Ergebnissen, bezüglich deren stets ausführlich gegebene Begründung auf die Arbeit selbst verwiesen sei: 1. Die Eiskrystalle sind einachsigt und gehören dem hexagonalen System an. 2. Sie haben eine polare ternäre Symmetrieachse. 3. Die einfachen Formen, die an den Eiskrystallen fast stets erscheinen sind die beiden trigonalen Prismen und eine Basisfläche am weniger löslichen Pol (bei der plättchenförmigen Art tritt beständig auch am anderen Pol eine Basisfläche auf); weniger häufig sind die 2 Arten trigonaler Pyramiden, die namentlich bei der stäbchenförmigen Art am löslicheren Pol statt der Basis auftreten. 4. Die Plättchenform erscheint als die gewöhnliche Art, während Stäbchen u. Nadelchen für ihre Entstehung besondere Umstände voraussetzen, wie sie vielleicht durch das Vorhandensein gewisser Gase in der Atmosphäre dargestellt sind. 5. Die Eiskrystalle bilden Zwillinge nach (0001), deren Komponenten mit ihren löslichen Polen verwachsen sind. 6. Die geometrische Konstante der Krystalle ist noch nicht bekannt. 7. Man weiß noch nicht, ob das natürliche Eis dimorph ist. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 6. Nr. 7. 1—53. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

**Josef Stiny**, *Basaltglas vom Steinberge bei Feldbach*. Während bisher nur Brocken von Basaltglas (Sideromelan) in oststeirischen Basalttuffen bekannt waren, gelang es Vf. auch in anstehendem Basaltfels bis faustgroße Schlieren eines obsidianartigen pechschwarzen Glases aufzufinden, welches sich durch seinen außerordentlich hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt (60,29%) vor allen bekannten Analysen obsidianartiger Basaltgläser hervorhebt. Außer der Analyse des Basaltglases gibt Vf. auch die Analyse des dichten, grauschwarzen Basaltes, den das Glas enthält. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1917. 128—34. 15/3. Feldbach.) ETZOLD.

**G. H. Cox, Reginald S. Dean und V. H. Gottschalk**, *Studien über den Ursprung der Missouri Quarze und Zinkerze*. Vf. erörtern ausführlich auf kolloid chemischer Grundlage die B. dieser Zinkvorkommen u. der sie begleitenden Quarze. (Bulletin of the School of Mines and Metallurgy, University of Missouri; Chem. News 115. 52—54. 2/2. 65—68. 9/2. 76—78. 16/2.) RÜHLE.



**L. W. Winkler**, *Über den Bromgehalt der deutschen Kaliumsalze, Urлаugen und Endлаugen*. Dieselben Laugen, in denen früher das Jod bestimmt worden war, (S. 445) wurden auf ihren Gehalt an Brom untersucht. Es zeigte sich, daß die deutschen Urлаugen reichlich Brom enthalten, und zwar etwa in derselben Menge (mehrere g im Liter) wie die Endлаugen. Der Bromgehalt der Abraumsalze ist verschieden; am reichsten daran sind der Bischofit (0,467%) und der Tachhydrit (0,438%), dann folgen Carnallit, Sylvin u. Sylvinit, Hartsalz u. Langbeinit. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 95—96. 3/4. 1917. [23/12. 1916.] Budapest.) RÜHLE.

**O. Mügge**, *Weiterwachsen von Orthoklas im Ackerboden*. Beim Hornersbauer links der Eger westlich von Karlsbad wurden früher in den Äckern reichlich ausgewitterte Karlsbader Zwillinge gesammelt, meist nur Bruchstücke mit unebener, zerfressen aussehender Oberfläche. Die rauhen Krystallflächen dieser Feldspäte sind an vielen Stellen von Feldspatneubildungen überwachsen, die sich krystallographisch u. optisch als Orthoklas (vielleicht Mikroklin) erwiesen. Es ist möglich, daß als Quelle dieses Orthoklases ein kalihaltiger Plagioklas in Frage kommt, welcher in ähnlichem Vorkommen bei Karlsbad die Orthoklaskrystalle kranzförmig umgibt (wie im Repakiwi). (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1917. 121—23. 15/3. Göttingen.) ETZOLD.

**Clifford Richardson**, *Wesen und Ursprung von Petroleum und Asphalt*. (Vgl. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 4.) Nach Ansicht des Vfs. steht die *Entstehung des Petroleums* in Beziehung zu dem Oberflächenverhalten dünner Schichten gewisser Arten von Naturgas an festen Körpern (wie den Ölsanden), mit denen das Gas in beträchtlichen Erdtiefen in Berührung kommt. Die Richtigkeit dieser Theorie scheint durch die Tatsache, daß Petroleum in den „Sanden“ von kleinen oder größeren Gasmengen begleitet ist, bestätigt zu werden. Das Petroleum bildet in der Tiefe mit W. und feinem Sand anscheinend ein Kolloid. Vf. teilt weitere Unterss. über Zus. und geologischen Ursprung verschiedener natürlicher *Asphalte* und *Naturgase* mit, welche die Ansicht des Vf. über die Entstehung des Petroleums bestätigen. Das Naturgas ist im wesentlichen ein Gemisch aus Methan u. Äthan mit etwas N<sub>2</sub>, gelegentlich auch mit einem Gehalt an CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>; der CO<sub>2</sub>-Gehalt kann bis 30,4% betragen. Je nach dem Zerteilungs- und Oberflächenzustand der „Sande“ und der Zus. des Erdgases ist das Petroleum von verschiedener Art. Bei Ggw. beträchtlicher CO<sub>2</sub>-Mengen kommt es zur B. asphaltartiger Öle. (Kolloid-Zeitschrift 20. 118—22. März. [7/1.] New York.) GROSCHUFF.

## Analytische Chemie.

**Ch. Mariller**, *Neue Untersuchungen über die fraktionierte Destillation. Analytische Verfahren und neue Ergebnisse*. Vf. erörtert die Grundlagen der Unters. einfacher Fll., sowie binärer und ternärer Gemische solcher mittels fraktionierter Dest. (Bull. de l'Assoc. des Chim. des Suer. et Dist. 32. 99—104. Juli-Aug. [9/7.\*] 1914.) RÜHLE.

**Cl. Meuskens**, *Die Trocknung der Stein- und Kaliumsalze mit besonderer Berücksichtigung der neueren Apparatur*. Es wird Wert darauf gelegt, daß im allgemeinen nur Kaliumsalze von 10—12% Anfangsfeuchtigkeit dem Trocknungsvorgange unterworfen werden; je mehr sie gel. MgCl<sub>2</sub> enthalten, umso stärker tritt beim Trocknen Krustenbildung auf. Im allgemeinen sollen die getrockneten K-Salze nicht mehr als 0,2—0,3% W. enthalten. Die zum Trocknen der Kaliumsalze verwendeten Trommel-



trockner werden an Hand zahlreicher Abbildungen nach Einrichtung und Handhabung kurz besprochen. Das Trocknen des Steinsalzes findet meist in erwärmten Trockenkammern oder auf bis zu 100° erhitzten Trockenherden statt. (Chem. Apparatur 4. 17—19. 10/2. 27—28. 25/2. 35—37. 10/3. Oberröblingen a. See.)

RÜHLE.

**J. Tillmans** und **O. Heublein**, *Über die Bestimmung der Kohlensäure im Trinkwasser*. Aus Anlaß der Arbeiten von STROHECKER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 31. 121; C. 1916. I. 1056) u. von L. W. WINKLER (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 746; C. 1915. I. 218) haben Vff. zu der Frage der Best. des CO<sub>2</sub> in W. noch einmal Stellung genommen und geben eine genaue Anweisung zur Ausführung ihres Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel 24. 429; C. 1912. II. 1750.) Sie fassen ihre Erörterungen dahin zusammen, daß bei der üblichen Fällung eines W. mit Ba(OH)<sub>2</sub> zur Best. der freien u. Dicarbonat-CO<sub>2</sub>, gewöhnlich unrichtige, u. zwar meist zu hoch liegende Werte erhalten werden, da der Nd. Ba(OH)<sub>2</sub> adsorbiert. Ferner: In reinen Lsgg. von Dicarbonat oder freier CO<sub>2</sub> in destilliertem W. kann die CO<sub>2</sub> nach v. PETTENKOFER-TRILLICH mit genügender Genauigkeit bestimmt werden, wenn man nach THIEL die gesamte Fl. mit Nd. titriert mit Phenolphthalein als Indicator. In natürlichen Wässern ist aber dieses Verf. wegen des stets vorhandenen Mg-Ions unausführbar. Das von den Verf. angegebene Verf. (l. c.) der Titration beruht darauf, daß sie unter Berücksichtigung der chemisch-physikalischen Verhältnisse und passende Wahl der Phenolphthaleinmenge erreicht haben, daß das Phenolphthalein gerade bei der H-Ionenkonzentration reiner Dicarbonatlsgg. umschlägt. Die von STROHECKER (l. c.) gegen die Titration an sich vorgebrachten Bedenken sind für das Verf. der Vff. jedenfalls nicht stichhaltig, u. das von L. W. WINKLER (l. c.) angegebene Korrekptionsverf. kann in der vorliegenden Form nicht richtig sein (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 33. 289—304. 1/4. [7/2.] Frankfurt a. M. Chem.-Abt. [Vorsth.: TILLMANS] d. städt. hyg. Univ.-Inst. [Direktor: NEISSER]).

RÜHLE.

**Leo Minder**, *Zur Methodik des Nachweises von Bact. coli im Wasser, unter spezieller Berücksichtigung der im Schweiz. Lebensmittelbuch aufgenommenen Verfahren*. Vf. bespricht die Verf. von FREUDENREICH, von ELJKMAN und von THÖNI (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 125; C. 1916. II. 30), sowie vergleichende Verss., die er damit angestellt hat. Das Ergebnis der Verss., die genau beschrieben werden, ist: das Titerverf. nach FREUDENREICH wird wegen seiner Einfachheit u. praktisch genügender Genauigkeit empfohlen; ihm gegenüber besitzt das Titerverf. von ELJKMAN mindestens keine Vorteile. Das MARMANNsche Verdunstungsverf. gibt die Colizahl genauer wieder als die Titerverff.; es ist daher für solche Laboratorien, in denen häufig Wasserunterss. auszuführen sind, zu empfehlen. Das Verf. von THÖNI befriedigt nicht; es sprechen theoretische Bedenken dagegen, da ein neutrales Nährsubstrat verwendet wird, bei dem bei 37° eine Anzahl thermophiler Bakterien auswachsen und damit den Befund stören kann. Ferner fallen bei diesem Verf. die praktischen Ergebnisse weniger eindeutig aus als bei den anderen Verf., und eine etwaige Weiterprüfung verdächtiger Kolonien ist schwer oder unmöglich (vgl. nachf. Referat.) (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 8. 30—43. Zürich. Chem. Lab. d. Stadt. [Vorstand: RIETER].)

RÜHLE.

**J. Thöni**, *Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von Dr. Leo Minder: „Zur Methodik des Nachweises von Bact. coli im Wasser unter spezieller Berücksichtigung der im Schweiz. Lebensmittelbuch aufgenommenen Verfahren“*. (Vgl. vorst. Verf.) MINDER hat in Wirklichkeit bei Anwendung des ELJKMANSchen und des FREUDENREICHschen Verf. und des Verf. des Vfs. den Gastest und nicht den Colititer er-



mittelt; durch das Unterlassen einer näheren Prüfung der gärungzeigenden Röhren verlieren somit seine Ergebnisse ihre Beweiskraft. Auch bei dem Arbeiten mit dem MARMANNschen Verf. kann die von MINDER befolgte Methodik gar keinen Anspruch mehr auf Zuverlässigkeit erheben. Auch die anderen von MINDER gegen das Verf. des Vfs. erhobenen Einwände werden als nicht stichhaltig zurückgewiesen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 8. 43—50.) RÜHLE.

I. M. Kolthoff, *Über den Nachweis kleiner Mengen Schwermetalle in Trinkwasser*. Das Prinzip der vom Vf. gewählten Methode beruht darauf, daß Metalle positive Ionen liefern, die durch ein Adsorptionsmittel, welches auf der Oberfläche negativ geladen ist, adsorbiert werden. Es wurde das Verh. von Talk und Bolus untersucht. Talk und Bolus vermögen aus einer Lsg. von ca. 30 mg Cu im Liter das ganze Cu zu adsorbieren; enthält die Lsg. mehr Cu, so ist die Adsorption unvollständig. Für 100 cem Lsg. genügen 100 mg Adsorptionsmittel. Quarzpulver adsorbiert sehr schlecht,  $\text{CaCO}_3$  unvollständig. Zur Best. und zum Nachw. von Spuren von Cu werden 100 cem der neutralen Lsg. mit 100 mg Talk oder Bolus 20 Minuten geschüttelt, zentrifugiert, das Adsorptionsmittel einigemal mit  $\text{NH}_3$  u.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ausgezogen, mit HCl angesäuert und das Cu colorimetrisch mit  $\text{H}_2\text{S}$  bestimmt. Auch mit  $\text{CaCO}_3$  und NaOH läßt sich das Cu niederschlagen: 100 cem der Cu-Lsgg. (1—100 mg im Liter) wurden mit 100 mg  $\text{CaCO}_3$  und  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH bis zur alkal. Rk. (Phenolphthalein) versetzt. Nach 10-minutenlangem Schütteln war das Cu gänzlich niederschlagen. — Eine neutrale Pb-Lsg., welche 15 mg Pb im Liter enthielt, kann durch Adsorption an Talk oder Bolus vollständig vom Pb befreit werden, nicht aber durch  $\text{CaCO}_3$ . Zur Entfernung des Pb aus dem Adsorptionsmittel ist  $\text{NH}_4$ -Acetat sehr geeignet. Die Rk. eignet sich zum Nachw. von Spuren von Pb. Auch  $\text{CaCO}_3 + \text{NaOH}$  hat sich zum Nachw. geringer Mengen Pb bewährt; mit letzterem Reagens können noch 0,1 mg Pb im Liter nachgewiesen werden. — Zn wird durch Talk usw. sehr schlecht adsorbiert. — Zur quantitativen Best. von Spuren Cu, Pb u. Zn in Trinkwasser werden 100 cem W. mit ca. 100 mg  $\text{CaCO}_3$  versetzt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH alkal. gemacht. Nach 10-minutenlangem Schütteln wird zentrifugiert und das  $\text{CaCO}_3$  auf Schwermetalle unters. Die Empfindlichkeit der Braunfärbung mit  $\text{H}_2\text{S}$  in essigsaurer Lsg. beträgt für Pb 0,2 mg, für Stanno 0,3 mg im Liter. In phosphorsaurer Lsg. ist die Empfindlichkeit der Rk. mit  $\text{H}_2\text{S}$  für Pb und Cu ebenso groß wie in essigsaurer Lsg., Stanno reagiert dagegen nicht mehr, wenn es nicht in großer Konz. vorhanden ist. In oxalsaurer Lsg. ist die Empfindlichkeit der Rk. mit  $\text{H}_2\text{S}$  für Cu dieselbe, Pb reagiert unterhalb der Konz. 100 mg im Liter nicht mehr. Dasselbe gilt für Stanno. In essigsaurer Lsg. kann man also mit  $\text{H}_2\text{S}$ , Pb, Cu und  $\text{Sn}^{++}$ , in phosphorsaurer Lsg. Pb u. Cu, in oxalsaurer Lsg. Cu nachweisen. Pb kann für sich in ammoniakal. Lsg. mit  $\text{Na}_2\text{S}$  nachgewiesen werden, nach der Vorschrift des Codex. Cu wird dann durch KCN in Lsg. gebracht.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  stört die Rk.; es empfiehlt sich deshalb, das Ferri zu Ferro zu reduzieren. — In Bicarbonatlsg. ist  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  gut geeignet zum Nachw. von Cu und Zn (0,5 mg im Liter). Zum Nachw. von Pb und Sn ist die Rk. wenig geeignet. In oxalsaurer Lsg. reagiert Pb und Sn nicht mehr mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , für Zn und Cu bleibt die Empfindlichkeit unverändert. Ca macht die Rk. auf Zn unsicher durch Fällung von Oxalat. Gute Dienste leistete dagegen eine Seignettesalzlsg. Die Empfindlichkeit der Rk. auf Cu u. Zn bleibt dieselbe wie in Bicarbonatlsg. Best. von Zn neben Cu: 100 cem W. werden mit 5 cem 20%ig. Seignettesalzlsg. versetzt, 2 cem 1%ig. KCN, 2—3 Tropfen  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  u. 10 Tropfen 4-n. Essigsäure hinzugefügt. Sehr gut läßt sich in essigsaurer Lsg. Stanno mit  $\text{H}_2\text{S}$  nachweisen; die Rk. auf Stanni ist weniger empfindlich. Nach dem Codex wird zum Nachw. von Sn im Trinkwasser 1 l W. eingedampft unter Zusatz von



$\text{HNO}_3$ , der Rückstand in  $\text{HCl}$  gelöst und mit Zinkpulver reduziert. Das Metall wird in  $\text{HCl}$  gelöst und mit  $\text{HgCl}_2$  geprüft. Sehr gut verläuft die Reduktion von Stanni mit Magnesiumband. — Rk. auf Pb: 100 cem W. werden mit 1 cem 1%ig. KCN versetzt, darauf werden 2—3 Tropfen Essigsäure und 1 Tropfen  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  zugefügt u. beurteilt die Rk. nach  $\frac{1}{2}$  Stde.; Empfindlichkeit 0,5 mg im Liter. (Pharmaceutisch Weekblad 53. 1739—49. 30/12. 1916. Pharm. Lab. Univ. Utrecht.)

SCHÖNFELD.

Jul. Gewecke, *Über Elektroanalysen mit Benutzung versilberter Glasschalen an Stelle der Platinkathoden.* Es wird die Art der Ausführung der Versilberung der Glasschalen (mattiert), die Stromzuführung und die Best. von Cu, Cd, Zn, Ni, Co und Hg besprochen. Hartgummiklemmen und die mattierten Glasschalen sind von der Firma C. GERHARDT in Bonn zu beziehen, die Kohlenanoden von der Firma P. RINGSDORF in Mehlem. (Chem.-Ztg. 41. 297—98. 7/4. Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)

RÜHLE.

J. F. Sacher, *Über eine kolloidchemische Erscheinung als maßanalytischer Indicator.* Die maßanalytische Bestimmung des Bleies nach der vom Vf. (Chem.-Ztg. 33. 1257; C. 1910. I. 202) modifizierten Molybdatmethode von SCHINDLER läßt sich ohne die Tannintüpfelprobe ausführen: Man löst die Einwage (0,5—1 g Bleisalz, -asche, -farbe) in  $\text{HNO}_3$  (D. 1,15), verd. mit 100 cem W., neutralisiert mit 5 cem  $\text{NH}_3$  (D. 0,91), löst den dabei entstandenen Pb-Nd. durch Zusatz von 5 cem 80%ig. Essig, titriert bei 70—80° mit einer Molybdatlsg., die in 1 l 8,58 g krystallisiertes Ammoniummolybdat enthält (1 cem = 0,010 g Pb; der Titer wird mit chemisch reinem Bleinitrat oder Bleisulfat festgestellt), bis sich das gefällte Bleimolybdat abgesetzt, und die überstehende Lsg. (zur Prüfung nimmt man am besten einen Tropfen mit einer dünnen Glasröhre heraus und hält gegen das Licht) nicht mehr milchig getrübt, sondern vollkommen klar durchsichtig erscheint. Gegen Ende der Titration setzt man die Molybdatlsg. tropfenweise zu und erwärmt jedesmal 1 bis 2 Min. auf dem Wasserbade. Der Umschlag von Trübe in Klar ist scharf u. entspricht genau dem Endpunkt nach der Tüpfelmethode. Die Menge der Essigsäure ist auf die Rk. ohne Einfluß. Die Titration kann ohne Substanzverlust, sowie bei Ggw. von Eisen u. auch bei Lampenlicht ausgeführt werden; Genauigkeit 0,2 bis 0,3% der vorhandenen Pb-Menge. (Kolloid-Zeitschrift 19. 276—77. Dez. [28/9.] 1916. Düsseldorf.)

GROSCHUFF.

J. C. Thomlinson, *Die Verwendung von Uran in der Analyse.* Bei der Verwendung von U-Acetatlsgg. in der Maßanalyse ist das K-Ferrocyanid als Indicator fast nutzlos, wenn die Ergebnisse nicht ständig durch die Gewichtsanalyse nachgeprüft werden, oder der angenäherte Gehalt an  $\text{P}_2\text{O}_5$  bekannt ist. (Chem. News 114. 239. 17/11. 1916. Gateshead-on-Tyne, 15 Denmarks Street.)

RÜHLE.

Paul Mayer, *Allerlei Mikrotechnisches. Knochen-, Knorpel- und Sponginfärbung. Gelatinekapseln. Chromoform. Fehlmanns und Faures Medien.* Zur Färbung von Knochen junger Fische erwies sich Carminsäure in alkoh. Lsg. mit Borax geeignet. Färbung des Knorpels neben den Knochen gelang nicht, man muß Parallelpräparate anfertigen und bedient sich hierzu zweckmäßig einer Modifikation des von WEIGERT zur Färbung elastischer Fasern empfohlenen Resorcinfuchsin. Der Überschuß von  $\text{FeCl}_3$ , der bei der WEIGERTSchen Vorschrift in der alkoh. Lsg. bleibt, wird aus dem abfiltrierten Nd. auf dem Filter mit W. sorgfältig herausgewaschen, worauf der Nd. in saurem A. gel. wird. — Zur Färbung von Spongin wird Carminsäure in A. von 50—70% benutzt. — Die im Handel erhältlichen Gelatinekapseln werden mit Vorteil für Aufbewahrung zarter kleiner Objekte benutzt, aber nur in starkem A. (über 70%). — Dem Chromoform kann Vf., abgesehen von



seiner Geruchlosigkeit, als Fixierungsmittel keine besonderen Vorzüge vor den bekannten Chromgemischen und dem Formol zuerkennen. — FAURES und FEHLMANN'S Mischungen hat Vf. selbst nicht geprüft; er äußert aber Bedenken wegen des Preises und der Geheimhaltung der Zus. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 33. 238 bis 247. 5/4. [1/1.] Jena.) SPIEGEL.

H. Wolff, *Sauerstoffbestimmung nach L. W. Winkler*. Die Erfahrungen von BRUHNS (S. 814), betr. die Unbeständigkeit von  $\frac{1}{10}$ -n Thiosulfatlsgg., werden bestätigt. (Chem.-Ztg. 41. 223. 14/3. [23/2.]. Berlin.) RÜHLE.

B. J. Eaton und F. W. F. Day, *Eine vorläufige Untersuchung über die Bestimmung von freiem und gebundenem Schwefel in vulkanisiertem Kautschuk und die Geschwindigkeit der Bindung des Schwefels bei verschiedenen Typen Plantagen-Para*. Unter Verwendung dreier typischer Proben von Plantagen-Para haben Vf. den Gehalt an freiem und gebundenem Schwefel beim Vulkanisationsoptimum bestimmt. Der freie Schwefel wurde durch 100-stdg. Extraktion mit Aceton entfernt und im Acetonextrakt bestimmt, der gebundene mit Hilfe einer modifizierten Verbrennungsmethode ermittelt. Bei allen drei Proben entspricht der Gehalt an gebundenem Schwefel den Belastungskurven. Er betrug bei der günstigsten Vulkanisationsdauer 4—4,5%. Die Mischungen bestanden aus 10% S u. 90% Kautschuk. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 16—20. 15/1.) ALEXANDER.

L. E. Levi und Aug. C. Orthmann, *Gesamtschwefelsäure in Leder*. Als ein genaues und schneller auszuführendes Verf. als die anderen hierfür vorgeschlagenen wird folgendes Verf. empfohlen: Als Reagens dient eine Lsg. von 50 g K-Dichromat in 150 ccm W., zu der nach der Lsg. 50 ccm konz. HCl gefügt werden. 1 g fettfreien Leders werden mit 20 ccm des Reagenses schwach zum Sieden erhitzt, 8—10 ccm HCl zugesetzt und in der Wärme behandelt, bis die organischen Stoffe zerstört sind. Dann kocht man 2—3 Minuten heftig, fügt 50 ccm W. u. etwa 5 ccm A. hinzu, kocht weiter, bis die Chromsäure zersetzt ist, und A. und Aldehyd vertrieben sind, fügt nochmals 50 ccm W. hinzu und fällt sd. mit  $\text{BaCl}_2$ . (Journ. Am. Leather Chem. Assoc.; Chem. News 115. 55—56. 2/2.) RÜHLE.

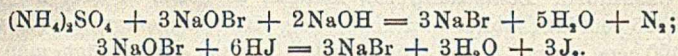
A. Bury, *Rasche volumetrische Titration der zur Sterilisierung des Wassers im Felde dienenden Javelleextrakte*. — II. *Rasche Titration eines Wasserstoffperoxyds*. Der Titration der Hypochloritlsg. liegt folgende Rk.:  $\text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  zugrunde. Ein Mol. Hypochlorit entw. also bei der Einw. von überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ein Mol. O, ebenso wie bei der Einw. von HCl gemäß der Gleichung:  $\text{NaOCl} + 2\text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ , ein Mol. Cl. Da ein Mol. Cl den gleichen Raum einnimmt wie ein Mol. O, so zeigt das sich bei der Einw. von überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf 1 ccm Hypochloritlsg. entw. C-Vol. direkt den französischen chlorometrischen Grad der Hypochloritlsg. an. Die Best. wird in einem vereinfachten BOURIEZ'schen Ureometer ausgeführt. Dieses besteht aus einer in  $\frac{1}{5}$  ccm eingeteilten Röhre von 50 ccm Fassungsvermögen, an welche sich eine tubulierte Kugel von gleichem Rauminhalt anschließt. Der Tubus ist mit einem Gummistopfen verschlossen, welcher eine etwa 4 cm lange Capillare trägt. Man gibt in die graduierte Röhre genau 1 ccm der Hypochloritlsg., überschichtet die Fl., ohne zu mischen, mit W. bis zum Teilstrich 4, füllt mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis Teilstrich 0 an, setzt den Gummistopfen auf, verschließt die Capillare mit dem Daumen und schüttelt die Fl. gelinde durch. Nach beendeter Rk. (1 Minute) kehrt man den App. um (die Capillare nach unten) und entfernt den Daumen von der Öffnung der Capillare, worauf ein dem Überdruck in dem App. entsprechender Teil der Fl. heraus-



gedrückt wird. Das Volumen der herausgedrückten Fl. ist gleich dem Volumen des bei der Rk. entw. O. Durch Multiplikation des so gefundenen französischen chlorometrischen Grades mit 3,15 erhält man den englischen Grad.

Die obige Methode läßt sich auch zur Wertbest. des  $H_2O_2$  benutzen. Man bringt 5—7 ccm konz. Hypochloritlsg. in die gradierte Röhre, schichtet W. bis zum Teilstrich 2 darauf, läßt 2 ccm des zu prüfenden  $H_2O_2$  zufließen, verschließt sofort mit dem Gummistopfen und verfährt weiter wie oben. Bezeichnet man mit  $n$  die Anzahl ccm herausgedrückter Fl., so berechnet sich der Gehalt des  $H_2O_2$   $T$  aus  $T = n/4$ . (Journ. Pharm. et Chim. [7] 15. 189—93. 16/3.) DÜSTERBEHN.

W. S. J. Schouten und R. W. Tuinzing, *Die Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in Düngern auf jodometrischem Wege*. Von einer Lsg. von 2,5 g  $(NH_4)_2SO_4$  in 500 ccm oder von 5 g Ammoniumsulfat in 500 ccm werden 10 ccm mit 75, resp. 50 ccm Bromlauge (hergestellt durch Zufließenlassen von 15,5 g Br in 5 l NaOH-Lsg., enthaltend 15,5 g NaOH) versetzt und einige Minuten stehengelassen. Man gibt dann der Reihenfolge nach 5 ccm 10%ig. KJ, 20 ccm 10%ig. HCl, dann tropfenweise 5 ccm gesättigte  $Na_2CO_3$ -Lsg. und 200 ccm W. und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlsg. (9,6 g im Liter). Als Indicator dient eine Lsg. von 50 mg Methylenblau in 1 l W.:



(Landw. Vers.-Stat. 89. 233—40. Landw. Reichsversuchsstat. Maastricht.) SCHÖNF.

L. Vuafart, *Der Nachweis von Arsen mit Sublimatpapier*. Vf. bringt neue Beweise für die Brauchbarkeit der von ihm (S. 531) vorgeschlagenen Methode des Nachweises von As-Spuren mit Sublimatpapier. (Ann. des Falsifications 9. 446—48. Dezember 1916. Arras.) GRIMME.

B. H. St. John, *Mitteilung über die Bestimmung von Borsäure durch Titration in Gegenwart von Glycerin*. Die zu untersuchende Lsg. wird mit  $H_2SO_4$  k. neutralisiert, ein Überschuß von 0,2—0,3 ccm zugegeben und unter Bedecken mit einem Uhrglase 1 Min. lang gekocht. Nach dem Abkühlen auf 20—25° wird mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gegen Methylorange titriert auf ganz schwach Rot, das gleiche Volumen neutrales Glycerin hinzugegeben und gegen Phenolphthalein auf Rot weiter titriert. Verss. ergaben, daß Methylrot einen schärferen Farbumschlag gibt als Methylorange. (Amer. Journ. Pharm. 89. 8—10. Januar.) GRIMME.

I. Compagno, *Elektrolytische Analyse stark bleihaltiger Legierungen (Weißmetalle) von Art des Letternmetalls, des Weichlots etc.* Vf. arbeitet wie folgt: 1 g der Legierung wird unter Bedecken mit einem Uhrglase in einem 150 ccm-Becherglase mit einer Mischung von je 4 ccm konz. HCl und  $HNO_3$  (D. 1,2) einige Stdn. stehen gelassen, und die Rk. durch Erwärmen beendet. Das Uhrglas wird mit wenig W. abgespült, die Fl. vom Ungelösten abgegossen und letztere 2—3mal mit schwach salzsaurem W. gewaschen, die vereinigten Lsgg. mit NaOH alkalisiert und mit 30 ccm  $Na_2S$ -Lsg. (D. 1,225) versetzt. Nach Zusatz von 0,4 g KCN wird unter beständigem Umschwenken einige Minuten gekocht und nach dem Absetzen die Sulfide abfiltriert. Andererseits wird der erste unl. Teil in der Wärme in wenig NaOH gel. und die Lsg. wie vorstehend mit 20 ccm  $Na_2S$ -Lsg. und 0,1 g KCN behandelt, der Nd. mit den anderen Sulfiden vereinigt und die Filtrate zusammengegossen und auf kleiner Flamme auf 130 ccm eingengt. Zur Best. von Pb, Fe, Zn etc. wird der Sulfidnd. von 25 ccm sd. verd.  $HNO_3$  gel. und nach dem Erkalten verd.



und filtriert. Der Nd. wird in gleicher Weise nochmals mit 25 ccm verd.  $\text{HNO}_3$ , dann mit 20 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  ausgekocht. Die vereinigten Filtrate (300—350 ccm) werden zur Best. des Pb der Elektrolyse unterworfen: Anode eine WINKLERSche Netzelektrode, Kathode ein kleiner genetzter Zylinder, Stromstärke 0,3 Ampère, 2—2,5 Volt. Im bleifreien Elektrolysenrückstand bestimmt man die Verunreinigungen (Fe, Zn, Sb etc.) nach den üblichen Methoden. (Annali chim. appl. 3. 164—68. 1915. Rom. Chem. Lab. der Vers.-Station der Eisenbahn.) GRIMME.

**Deußen, Bestimmung kleiner Eisen- und Tonerdemengen.** (Vgl. BERG, S. 693.) Vf. hat nachgewiesen, daß man beim Aufschluß von Fe u. Al die HILLEBARDSche Methode in der Weise abändern kann, daß an Stelle des K-Pyrosulfats Kaliumbifluorid genommen wird (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 44. 423; C. 1905. I. 1298). (Chem.-Ztg. 41. 329. 18/4. Leipzig.) SCHÖNFELD.

**Ragnar Berg, Bestimmung geringer Eisen- und Tonerdemengen.** Erwiderung an DEUSZEN (vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 41. 329. 18/4. Weißer Hirsch.) SCHÖNF.

**Deußen, Bestimmung geringer Eisen- und Tonerdemengen.** Erwiderung der Einwände BERGS. (Chem.-Ztg. 41. 329. 18/4.) SCHÖNFELD.

**J. A. Cashmore, Bestimmung von Mangan in Stahl.** 1 oder 2 g der Probe werden mit 25 ccm HCl erhitzt und gel., wenig  $\text{KClO}_3$  zugefügt, das Cl vertrieben, auf etwa 400 ccm gebracht und zum Kochen erhitzt, dann fügt man ZnO-Aufschwemmung im Überschusse zum Fällen der Fe hinzu, kocht etwa 2 Minuten und wäscht den Nd. mit h. W. Ein im Filtrate eintretender Nd. von  $\text{Zn(OH)}_2$  bleibt unberücksichtigt. Dann fügt man bei etwa  $60^\circ$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zu, darauf  $\text{NH}_3$  zum Lösen des  $\text{Zn(OH)}_2$ , kocht einige Minuten, filtriert, wäscht zunächst mit starkem  $\text{NH}_3$ , dann mit h. W. nach und glüht den Nd. zu  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ . (Vgl. nachf. Ref.) (Chem. News 114. 239. 17/11. [23/10.]. 1916. Wednesfield, Staffs., 11 Neachell Lane.) RÜHLE.

**C. T. Nesbitt, Bestimmung von Mangan.** Bei dem von CASHMORE (vgl. vorst. u. nachf. Ref.) angegebenen Verf. ist die Reinheit des  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  von großer Bedeutung. Das gewöhnliche reine Salz enthält fast stets gewisse Unreinigkeiten, die eine Erhöhung des Ergebnisses bedingen. (Chem. News 114. 318. 29/12. 1916. Sheffield.) RÜHLE.

**C. T. Nesbitt, Über die Bestimmung von Mangan in Stahl** (vgl. vorst. Ref.). Vf. hat infolge des nach Ausbruch des Krieges in England eintretenden Mangels an Br, die insbesondere für Unters. von an W, Cr, V u. Mo reichen Stählen vorgeschlagenen Verff. nachgeprüft, die auch zur Unters. der gewöhnlichen Handelsstähle verwendbar sind. Es sind das gewichtsanalytische oder basische Acetatverf., das ZnO- oder  $\text{CdCO}_3$ -Verf. und die Bi-Verff., von denen das folgende als das wahrscheinlich beste angesehen wird: Man löst 1,1 g Stahl in 12 ccm konz. HCl und dampft mit 5 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  zur Sirupdicke ein. Dann fügt man genau 7 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, wäscht die Seiten des Glases einmal mit W. nach, erwärmt 20 Minuten auf einer h. Platte und raucht dann 15 Minuten lang stark ab. Nach dem Abkühlen nimmt man mit 30 ccm  $\text{HNO}_3$  (1,2) und 20 ccm W. auf, kocht und filtriert von W-Oxyd ab. Das Filtrat versetzt man mit 15 ccm konz.  $\text{HNO}_3$ , kocht, fügt wenig Wismutat hinzu und klärt mit  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Nach dem Wegkochen der  $\text{SO}_2$ , kühlt man rasch u. oxydiert mit etwa 0,2 g Na-Wismutat; man filtriert durch Asbest, wäscht mit 3%ig.  $\text{HNO}_3$  nach und titriert mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{FeSO}_4$  und  $\text{KMnO}_4$ , bis die Permanganatfärbung verschwunden ist; man fügt dann wieder  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$  zu und es muß die Färbung wenigstens 5 Minuten bestehen bleiben. 1 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{FeSO}_4$  = 0,1% Mn. (Chem. News 115. 61—62. 9/2.) RÜHLE.



**Max Müller**, *Der Einfluß nicht völlig indifferenten und verunreinigten Zinkoxyds auf die Manganbestimmung*. Zinkoxyd enthält nicht selten Verunreinigungen, welche die Verwendung von ZnO bei der Titration von Mangan im Stahl stören. — *Prüfung von ZnO auf Schwermetalle, Kalk, Magnesia*: 1–2 g ZnO sollen sich in 10–20 ccm Essig (D. 1,040) ohne Rückstand oder Trübung lösen. Die Lsg. muß mit 20 ccm verd.  $\text{NH}_3$  farblos u. klar, durch Ammoniumoxalat- oder Natriumphosphatlg. unverändert bleiben u. mit  $\text{H}_2\text{S}$  einen rein weißen Nd. geben. — *Prüfung auf Nitrat*: Versetzt man 1 g ZnO, in 10 ccm Essig gel., mit 2–3 Tropfen Indigolsg. (0,5 : 500) und 10 ccm konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so darf die blaue Farbe beim Schütteln nicht verschwinden. — *Prüfung auf Arsen*: Man schüttelt 5 ccm Zinnchlorürlsg. kräftig mit 1 g ZnO. Die Mischung darf während 1 Stde. keine dunklere Färbung annehmen. — *Prüfung auf Indifferenz gegen  $\text{KMnO}_4$ -Lsg.* Man engt in einem Kolben von 300 ccm 30 ccm verd.  $\text{HNO}_3$  auf 5–10 ccm ein, gibt nach dem Erkalten so viel in k. W. aufgeschlämmtes ZnO zu, bis sich ein kleiner Überschuß ungel. absetzt, füllt mit W. zur Marke auf, schüttelt gut durch, filtriert sogleich durch ein trocknes Faltenfilter und titriert 100 ccm kochend h. mit  $\text{KMnO}_4$  bis zur schwachen Rosafärbung. (Stahl u. Eisen 37. 287. 22/3.) GROSCHUFF.

**J. F. Sacher**, *Einfache Methode zur Trennung von Blei und Eisen*. 1–2 g einer Fe-haltigen Pb-Verb. werden mit  $\text{HNO}_3$  (1,15) gel. und durch Eindampfen die  $\text{HNO}_3$  völlig entfernt. Der Rückstand enthält Pb als  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und Fe als basisches Nitrat (etwa  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5$  oder ein Hydrat dieser Verb.), das in W. unl. ist. Es empfiehlt sich nach dem Eindampfen noch etwa 15–20 Minuten im Trockenschranke bei  $100^\circ$  zu erwärmen; das Fe ist dann mit Sicherheit unl. in W. Man setzt dann 50 ccm h. W. zu, erwärmt etwa 5 Minuten auf dem Wasserbade und filtriert nach dem Erkalten die Fl. Der Filterrückstand wird in h. verd.  $\text{HCl}$  gel. Enthält die Substanz mit SS. zersetzte Silicate (Pb-Silicat z. B.), so erwärmt man im Trockenschranke auf  $125$ – $130^\circ$ , wobei das  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  nicht zersetzt wird. Etwa vorhandenes  $\text{PbSO}_4$  ist von dem Fe-haltigen Rückstände durch Ausziehen mit h. basischer  $\text{NH}_4$ -Acetatlg. zu trennen. Das Verf. ist fast stets verwendbar und verbürgt eine völlige Trennung. (Chem.-Ztg. 41. 245. 21/3. Düsseldorf.) RÜHLE.

**D. C. Dyer**, *Eine neue Methode der Dampfdestillation zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren, einschließlich einer Reihe von colorimetrischen, qualitativen Reaktionen für ihre Identifizierung*. Durch eine einfache Anordnung des Destillationsapp. läßt sich eine regelmäßige, in ihrem Verlauf konstante Dampfdest. der flüchtigen Fettsäuren erzielen. Die Hauptsache dabei ist, abgesehen von einem stetigen, gleichmäßigen Dampfstrom, daß die wss. Lsg. der SS. während der ganzen Dauer der Dest. das gleiche Volumen (150 ccm) beibehält, was sich durch die im Original genau beschriebene Anordnung leicht erzielen läßt.

Hierbei verläuft nun die Dest. nach Menge und Zeit für jede flüchtige S. stets in typischer Weise, so daß die Destillationskonstanten, das sind die prozentualen Mengen der in jeden 10 ccm oder 100 ccm des Destillats vorhandenen S.-Mengen, in ein logarithmisches System eingetragen, eine gerade Linie bilden, die für jede S. charakteristisch ist. Sie verläuft am steilsten bei der Ameisensäure u. wird für jedes folgende homologe Glied der Reihe flacher. — Liegt nur eine S. vor, deren Natur zu bestimmen ist, so läßt sich bei fortlaufender Best. der Acidität in je 10 ccm des Destillats, aus dem Vergleich der so gewonnenen Linie der Destillationskonstanten mit den für die einzelnen Säuren bestimmten, bekannten Linien, die Natur der vorliegenden Säure ohne weiteres bestimmen.

Liegt ein Gemisch von SS. vor, so bildet die Linie der Destillationskonstanten eine Kurve, die um so schärfer gekrümmt ist, je weiter die Linien der reinen SS.



voneinander abliegen. In einem Gemenge zweier unbekannter SS. läßt sich die niedrigere mit Sicherheit dadurch feststellen, daß schließlich ein Punkt erreicht wird, von dem aus die Linie gerade verläuft und nunmehr mit einer der für die einzelnen SS. bestimmten übereinstimmt. Dieser selbe Punkt gibt aber weiterhin auch den Zeitpunkt an, zu dem die zweite S. völlig übergegangen ist, und ermöglicht, an Hand der gegebenen Tabelle auch einen Schluß auf deren Natur.

Die für die Best. der SS. im Gemenge nötigen Berechnungen sind von der einfachsten Art und bieten daher keine Irrtumsquellen. Die Methode eignet sich ganz besonders gut für die Best. flüchtiger SS. in dunkel gefärbten Lsgg. u. bakteriologischen Medien, wo eine direkte Titration unmöglich ist. — Anschließend wird eine Anzahl sehr nützlicher qualitativer Proben gegeben, die in Gemischen flüchtiger SS. eine Unterscheidung gestatten. Sie beruhen auf der verschiedenen Löslichkeit der Fe- u. Cu-Salze beim Schütteln mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Ä., PAe., Amylalkohol, Terpentin. Bzgl. der Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Journ. of Biol. Chem. 28. 445—73. Jan. 1917. [27/11. 1916.] Washington. Bureau of Chem. U. St. Dep. of Agricult.)  
RIESSER.

George W. Anderson, *Nachweis von Blausäure.* (Vgl. Vf., Ztschr. f. anal. Ch. 55. 459; C. 1916. II. 845.) Zusammenfassende Besprechung der wichtigsten Verff. hierfür. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 195—96. 28/2.)  
RÜHLE.

F. W. Richardson, *Die Bestimmung freier Schwefelsäure, Salpetersäure und Pikrinsäure nebeneinander.* Es wird zunächst mit  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und Methylrot als Indicator (Bull. de l'Acad. Roum. 3. 61; C. 1915. I. 1229) die Gesamtacidität bestimmt u. dann in besonderen Mengen die Pikrinsäure mittels des LOVIBONDSchen Tintometers und die Salpetersäure mittels Phenoldisulfosäure nach HOLLINGS und RICHARDSON (Journ. Soc. Chem. Ind. 22. 616; C. 1903. II. 963). Aus dem Unterschiede berechnet sich der Gehalt an  $H_2SO_4$ . Verd.  $H_2SO_4$  ( $\frac{1}{250}$ -n.), verglichen mit äquivalenten Lsgg. von  $HNO_3$ , wirkt bedeutend stärker auf Schmeldeeesen als  $HNO_3$ , und als ein Gemisch gleicher Teile  $\frac{1}{250}$ -n. Lsgg. beider SS. Pikrinsäure in  $\frac{1}{250}$ -n. Lsg. wirkt auch erheblich auf Fe ein, und zwar verglichen mit  $H_2SO_4$  im Verhältnis der Äquivalentzahlen, derart, daß 49 Tle.  $H_2SO_4$  dieselbe Wrkg. wie 229 Tle. Pikrinsäure entfalten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 13—15. 15/1. 1917. [5/12.\* 1916].)  
RÜHLE.

H. Pellet, *Über einen Fehler, dem man bei der Bestimmung des Zuckers nach Clerget im allgemeinen nicht Rechnung trägt.* Es wird darauf hingewiesen, daß es nicht gleichgültig ist, ob man nach dem Abkühlen und Auffüllen der Zuckerlsg. auf das vorgeschriebene Volumen unmittelbar polarisiert oder dazwischen eine gewisse Zeit verstreichen läßt. Hierauf hat bereits STANĚK (vgl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 289 u. 429; C. 1914. I. 1704; II. 355) hingewiesen. Die HERZFELDSche Konstante von 133,66 sollte nur auf eine Polarisation angewendet werden, die nach 5 Minuten Wartezeit festgestellt wurde (vgl. nachfolg. Ref.). (Industria azucarera hispano-americana 1915. Sept.; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 33. 118—20. Okt.-Nov.-Dez. 1915.)  
RÜHLE.

H. Pellet, *Zur Inversion nach Clerget: Eine Fehlerquelle.* Zu der im vorstehenden Referat besprochenen Erscheinung wird bemerkt, daß sie darauf beruht, daß die Säureinversion des krystallisierenden Zuckers ebenso wie die Inversion durch Invertase beendet ist, bevor die Multirotation aufgehoben ist. Es ist deshalb nötig, die invertierte Fl. nach dem Abkühlen mittels W. eine gewisse Zeit stehen zu lassen, damit sie die Zimmertemp. annehme, und dafür zu sorgen, daß alle gleichartigen Bestst. u. die Bestst. vor und nach der Inversion unter möglichst



gleichen, vergleichbaren Bedingungen angestellt werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 120—22. Okt.-Nov.-Dez. 1915.) RÜHLE.

Gillet, *Über die Bildung von Alkohol bei dem unmittelbaren Zusatze von Hefe zu Zuckerlösungen in der Kälte mit nachfolgendem Erwärmen auf 55° zwecks Inversion.* Die Zeit, die verstreicht, bis die Fl. 55° erreicht hat, genügt, daß sich durch Einw. gewisser Heferasen A. bildet. Um dies zu vermeiden, wird vorgeschlagen, die Hefe entweder nach OGILVIE zu der bereits auf 55° erwärmten Fl. zu setzen oder Hefeauszüge zu verwenden. Die B. des A. wird um so schneller, wenn die Fl. schon reduzierenden Zucker enthält. Man kann sagen, daß bei Melassen nach Vf. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. Nr. 12. Juni 1914) zwischen dem Zusatze der Hefe in der Kälte und in der Wärme ein Unterschied nur von im Mittel 0,05 g besteht. (Vgl. nachfolg. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 21—22. Juli-August-Sept. [2/8.] 1915.) RÜHLE.

Gillet, *Bemerkungen zur Anwendung des Verfahrens nach Ogilvie.* Vf. erörtert dieses Verf. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 509; C. 1911. II. 231) und hebt im besonderen hervor, daß bei genauer Innehaltung der von OGILVIE gegebenen Arbeitsfrist keine Bildung von A. eintritt. Danach sollen 50 cem der neutralen Melasselsg. auf 50—55° erwärmt und 0,5 g Hefe zugesetzt werden. Die Fl. säuert man dann mit einigen Tropfen Essigsäure an und hält 4,5—5 Stdn. bei 55°. Infolge der B. von A. bei dem Zusetzen der Hefe in der Kälte findet ein Schwanken des Koeffizienten der Inversion statt je nach der Art der Hefe u. a., außerdem sind dann die Polarisationen nach der Inversion mehr linksdrehend als bei den anderen Verf., im allgemeinen wohl, weil die Hefe von dem vorhandenen Invertzucker besonders die Dextrose zerstört. (Vgl. vorst. u. nachfolg. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 22—28. Juli-August-Sept. [15/7.] 1915.) RÜHLE.

H. Pellet, *Über die Anwendung der Hefe zur Inversion der Saccharose und deren Bestimmung durch optische oder chemische Saccharimetrie.* Vf. berichtet, daß ihm gelungen sei, bei dem Verf. nach OGILVIE (vgl. vorst. Ref.) die Einw. der Invertase derart zu beschleunigen, daß 9—10 g Saccharose bei 55° in  $\frac{1}{2}$  Stde. invertiert sind, und daß er hofft, diese Zeit noch vermindern zu können. Außerdem ist es ihm unter Anwendung von Na-Salicylat möglich, bei gewöhnlicher Temp. zu arbeiten, ohne Eintreten von alkoh. Gärung befürchten zu müssen. Hierüber wird noch berichtet werden. Außerdem stellt Vf. fest, daß er, wie auch OGILVIE und GILLET, vollständige Übereinstimmung zwischen seinem Verf. der Verwendung von überschüssigem SO<sub>2</sub> und dem Invertaseverf. gefunden hat (vgl. auch Vf., Ann. Chim. analyt. appl. 20. 169; C. 1916. I. 639 und Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 31. 183; C. 1914. I. 295). (Bull. de l'Acad. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 29—30. Juli-August-Sept. 1915.) RÜHLE.

H. Pellet, *Über verschiedene Anwendungsarten der Hefe oder der Zubereitung von Hefeextrakten zur Inversion kristallisierten Zuckers. Neue Zubereitung einer sehr aktiven salicylierten Hefe.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gibt einen kurzen Auszug aus der Arbeit von HUDSON (S. 1149). Weiter wird angegeben, daß 3 g frische Hefe genügen, um 8,8 g Saccharose in 10 Minuten bei 55° zu invertieren; zur Vermeidung alkoh. Gärung werden 0,2 g Na-Salicylat auf 3 g frischer Hefe zugesetzt. Dabei findet sofort eine Verflüssigung der Hefe statt, und es scheint die Fl. ihre aktiven Eigenschaften anscheinend während langer Zeit zu bewahren. Natürlich kann auch mehr Hefe verwendet werden, um schneller zu arbeiten, indes scheint



es Vf. genügend, bei den in Frage kommenden Zuckerlsgg. mit im allgemeinen 6—7 g Zucker in 100 ccm bei Verwendung von 50 ccm davon eine sichere Inversion nach 20, höchstens 30 Minuten zu erreichen. Die verflüssigte Hefe ist so gestellt, daß 10 ccm davon 3 g gewöhnlicher Hefe und 0,2 g Na-Salicylat entsprechen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 33. 30—33. Juli-August-Sept. 1915.)

RÜHLE.

**H. Pellet**, *Verwendung verschiedener Stoffe bei der Zubereitung der Invertaselösung. Mögliche Fehlerquellen.* Das zur Konservierung von Fll., die der Einw. der Hefe unterliegen, vorgeschlagene Thymol (in der Kälte gesättigte Lsg.) ist ohne Wrkg. auf die zur Zuckerbest. benötigten Cu-haltigen Lsgg. oder auf polarisiertes Licht. Formalin und Chlf. sind auf polarisiertes Licht auch ohne Einw., dagegen reagieren sie mit den Cu-Lsgg., ersteres schwach, letzteres sehr wahrnehmbar. (Vgl. vorst. und nachfolg. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 33. 33—34. Juli-Aug.-Sept. 1915.)

RÜHLE.

**H. Pellet**, *Verwendung neutralen Bleiacetats zum Klären von mit Invertase invertierten Flüssigkeiten.* Die nach Verwendung von Bierhefe unmittelbar oder eines Auszuges daraus erhaltenen invertierten Fll. werden nicht leicht klar u. entfärbt, auch nicht bei Anwendung von Kohle und Kieselgur. Die Verwendung von mit basischem Pb-Acetat geklärten Hefeauszügen, die diese Schwierigkeiten vermeidet (vgl. HUDSON, S. 1149) bedeutet eine Komplikation des Verf. Vf. versetzt deshalb die invertierte Fl. bei Verwendung gewöhnlicher Hefe mit 2—3 ccm neutralem Pb-Acetat und darauf mit Kohle und etwas Kieselgur, bevor sie nach dem Abkühlen auf 100 ccm aufgefüllt wird. (Vgl. vorst. und nachfolg. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 33. 36—37. Juli-Aug.-Sept. 1915.)

RÜHLE.

**H. Pellet**, *Über den Grad der Genauigkeit, mit dem man die Konstanten der mittels Invertase oder Salzsäure bewirkten Inversion bestimmen kann.* Vf. zieht vor, für verd. Zuckerlsgg. keine Konstante anzugeben, da deren Best. mit verschiedenen Ungenauigkeiten verbunden ist; im übrigen geben z. B. die Konstanten 131 und 132 bei verd. Lsgg. nur sehr geringe Unterschiede, die praktisch bedeutungslos sind. (Vgl. vorst. u. nachfolg. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 33. 37—39. Juli-Aug.-Sept. 1915.)

RÜHLE.

**H. Pellet**, *Über die Bildung rechts- und linksdrehender Erzeugnisse bei der Aufbewahrung der Hefe mit Natriumsalicylat.* Die mit Na-Salicylat ohne W. verflüssigte Hefe bildet allmählich rechtsdrehende Körper, dieselbe Hefe, aber im Verhältnis 3 g Hefe auf 10 ccm verd., linksdrehende Stoffe. Die B. solcher Stoffe ist im allgemeinen bei obergäriger Hefe schwächer als bei untergäriger; die Abweichung beträgt bei 3 g Hefe im Polarisationsrohre von 400 mm u. einem Polariometer mit 20 g Normalgewicht 0,2—0,7 g nach rechts oder links. Auf die Ggw. reduzierender Stoffe ist diese Erscheinung nicht zurückzuführen. (Vgl. vorst. und nachfolg. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 33. 39—40. Juli-Aug.-Sept. 1915.)

RÜHLE.

**H. Pellet**, *Über die Bestimmung der Raffinose mit verschiedenen Hefen.* Vf. hat festgestellt, daß es leicht ist, sich die beiden Heferasen zu verschaffen, die nach HUDSON (S. 1149) Raffinose in verschiedener Richtung spalten, und damit die Unters. einer Melasse, die Raffinose nur in geringer Menge enthält, mit einer gewissen Annäherung durchzuführen. Nach später zu veröffentlichenden Unterss. des Vfs. gibt 1 g anhydrische Raffinose bei der Inversion mit HCl 0,765, mit obergäriger Hefe 0,745 g und mit untergäriger Hefe 0,965 g reduzierenden Zucker be-



rechnet als Invertzucker. (Vgl. vorst. und nachfolg. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 41. Juli-Aug.-Sept. 1915.) RÜHLE.

H. Pellet, *Wichtige Beobachtungen bezüglich der Verwendung der Invertase zur Inversion der Saccharose mittels salicylierter Hefe*. Vf. verfährt folgendermaßen: Zur Darst. der fl. Hefe verreibt man 30 g Hefe mit 2 g Na-Salicylat und fügt zu der schon verflüssigten Hefe 70 ccm W. unter gutem Mischen. Zu 50 ccm der wie üblich bereiteten Zuckerlsg. fügt man 10 ccm der fl. Hefe, 2 Tropfen Eg. u. setzt  $\frac{1}{2}$  Stde. aufs Wasserbad bei 55°. Nach dem Abkühlen klärt man durch Zusetzen von 5 Tropfen einer Lsg. neutralen Pb-Acetats (30 auf 100), verd. zu 100 ccm, fügt 1 g Kohle, wie sie zum Klären von Wein verwendet wird, u. 0,2 g Kieselgur hinzu, filtriert und polarisiert am besten im 400 mm Rohre. Der Invertzucker wird nach der gewöhnlichen Formel unter Berücksichtigung einer Konstanten berechnet, die man bestimmt, indem man mit Vergleichslsgg. gleicher Konzentration arbeitet. Das Verf. wird im einzelnen erörtert. (Vgl. vorst. und nachfolg. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 89—93. Okt.-Nov.-Dez. 1915.) RÜHLE.

W.-A. Davis, *Bemerkung über die Darstellung der Invertase zur Bestimmung der Saccharose*. (Vgl. Vf., Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 201; C. 1916. I. 1196). Das von HUDSON (S. 1149) angegebene Verf. bietet nichts Neues; u. a. verwendet Vf. Toluol schon seit 4 Jahren. Es wird im BUCHNERSchen App. gewaschene frische Bierhefe in einer weithalsigen Flasche bis an den Hals gefüllt und Toluol, 30 bis 40 ccm zugefügt, das man die M. durchdringen läßt. Die Flaschenöffnung wird mit einem Blatt Papier bedeckt und die Flasche bei 25—30° aufbewahrt. Nach etwa 15 Tagen ist die Hefe vollständig verflüssigt u. gibt nach dem Filtrieren im BUCHNERSchen App. eine klare, sehr aktive Invertaselsg., die vollkommen frei von Maltose und Zymase ist. (Vgl. vorst. u. nachfolg. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 95—97. Okt.-Nov.-Dez. 1915. Rothamsted Exp. Stat.) RÜHLE.

B. Gillet, *Bemerkung zur Verwendung von Hefe bei der Inversion nach Ogilvie*. Es zeigte sich, daß bei Verwendung von unter- und von obergäriger Hefe und von Bäckerhefe während der Inversion nach Ogilvie bei 52—55° kein A. gebildet wird, dagegen kann er sich in kleiner Menge nach der Inversion bilden, je nach der Art der verwendeten Hefe und der längeren oder kürzeren Zeit, die man die Lsg. in Berührung mit der Hefe hat abkühlen lassen. Die Hefe wird eben, entgegen der üblichen Meinung, bei 55° nicht völlig abgetötet, selbst nicht nach 6 Stdn. Erwärmens. Es ist deshalb nötig, unmittelbar nach der Inversion abzukühlen, zu filtrieren und zu polarisieren. (Vgl. vorst. u. nachf. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 97—102. Okt.-Nov.-Dez. [20/11.] 1915. Pontelongo.) RÜHLE.

B. Gillet, *Zubereitung der neutralen Melasselösung für die Inversion mit Invertase*. Hat man verschiedene Bestst. mit derselben Melasse auszuführen, so benutzt man eine Lsg. des zehnfachen Normalgewichts (260 g) in 1 l; zuvor muß man indes durch einen Vorvers. von 52 g in 200 ccm die erforderliche Menge von basischem Pb-Acetat, von Oxalsäure oder SO<sub>2</sub> u. endlich von CaCO<sub>3</sub> oder BaCO<sub>3</sub> zum Neutralisieren bestimmen. Die erforderliche Menge des basischen Pb-Acetats schwankt je nach der Konzentration seiner Lsg., die angewendet wird, der Art der Melasse und der Art, wie geklärt wird, ob mit oder ohne (nach SAILLARD) einen Überschub daran. Bei Verwendung einer Lsg. des basischen Pb-Acetats von 30,5° Bé., die etwa 242 g Pb im Liter enthielt, wurde von den Melassen, mit denen Vf. gearbeitet hat, bei einem sehr kleinen Überschusse davon 150—180 ccm auf 260 g Melasse in



1 Liter gebraucht, entsprechend etwa 36,30—43,50 g Pb; die in Lsg. bleibende Menge des Pb schwankt dabei entsprechend von 14,10—17,7 g Pb auf 1 Liter oder von 38—40% des eingeführten Pb. Dieses Pb muß vollständig wieder ausgefällt werden, wozu Oxalsäure oder  $\text{SO}_2$  dienen kann. Vf. zieht erstere vor, da etwa davon in der Lsg. zurückbleibende geringe Mengen weniger beeinträchtigend auf die Invertase einwirken werden als  $\text{SO}_2$ . Zur Feststellung, ob genügend Oxalsäure hinzugefügt worden ist, genügt es nicht, die Lsg. auf saure Rk. zu prüfen, sondern es muß so lange Oxalsäure zugesetzt werden, bis sie in der Fl. keinen Nd. mehr erzeugt; dazu gehört mehr als der Theorie nach erforderlich wäre. Darauf filtriert man mit etwa 6 g Blutkohle. Die saure Rk. des Filtrates hängt ab von dem Überschuß an basischem Pb-Acetat, der Menge der Kalksalze in der Melasse und dem Überschuß an Oxalsäure. Vf. verfährt derart, daß er in dem Maße, als die saure Fl. filtriert, zum Filtrate etwa 10 g  $\text{CaCO}_3$  hinzufügt, wobei öfters geschüttelt wird. Ist die Filtration beendet, so fügt man unter Schütteln nochmals 5 g  $\text{CaCO}_3$  hinzu und filtriert nach einiger Zeit in einen Erlenmeyerkolben, der mit 5—10 g  $\text{CaCO}_3$  beschickt wurde. Man schüttelt kräftig, wobei man den Kolben mit der Hand verschließt; wird dabei kein Druck mehr verspürt, infolge Entw. von  $\text{CO}_2$ , so ist die Neutralisation beendet; die Fl. kann noch leicht sauer reagieren infolge ihres Gehalts an  $\text{CO}_2$  (vgl. vorst. Ref.). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 33. 112—16. Okt.-Nov.-Dez. [15/12.] 1915.) RÜHLE.

H. Pellet, *Vorschlag für eine Abänderung der Bestimmung der Polarisation durch Inversion nach Clerget in der Analyse der Melassen und von Zuckerfabrikserzeugnissen im allgemeinen*. Da sich das gewöhnliche CLERGETSche Verf. bereits seit Jahren als ungenau erwiesen hat, schlägt Vf. ein eingehendes vergleichendes Studium der neueren bewährten Verff. mit Inversion durch S. oder Invertase vor, zu dem Zwecke, eines derselben zur allgemeinen Verwendung zu empfehlen. Der Vorschlag wird eingehend begründet. (Vgl. nachfolg. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 33. 102—5. Okt.-Nov.-Dez. 1915.) RÜHLE.

H. Pellet, *Zweiter Vorschlag betreffend den Einkauf von Melassen und den Gehalt an reduzierendem Zucker, den sie haben können*. Vf. erörtert den Ersatz des CLERGETSchen Verfahrens durch eines der neueren Verfahren u. hebt hervor, daß es unbegründet ist, den Gehalt der Melassen an reduzierendem Zucker unberücksichtigt zu lassen, da reduzierender Zucker ebenfalls vergärt und somit zur Alkoholausbeute mit beiträgt. Auch ein Gehalt der Melassen an Raffinose vermindert die Alkoholausbeute nicht, wie sie sich nach der Polarisation nach CLERGET, ausgeführt nach einem der neueren Verfahren, berechnet. (Vgl. vorst. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 33. 105—11. Okt.-Nov.-Dez. 1915.) RÜHLE.

H. Pellet, *Nachweis von Rübenroh Zucker im Gemische mit Erzeugnissen des Zuckerrohres*. (Aus dem Spanischen übersetzt vom Vf.) Während Rübenroh Zucker einen unangenehmen Geruch u. Geschmack hat, besitzt Roh Zucker aus Zuckerrohr süßen Geschmack und sehr angenehmen Geruch. Trotzdem ist es in gewissen Fällen nicht möglich, in einem solchen Gemische den Rübenroh Zucker durch Geruch oder Geschmack oder die sonst gebräuchlichen Verff. festzustellen. Es ist dies aber für den Käufer oft nötig zu wissen, insbesondere haben die großen englischen Brauereien großes Interesse an solcher Feststellung, da sie sich Invertzucker aus Zuckerroh Zucker herstellen, und, wenn dieser Rübenroh Zucker enthielt, großen Schaden haben würden. Es wird vorgeschlagen, den Albuminoidgehalt zu diesem Nachweise zu benutzen, der bei Zucker aus Zuckerrohr zwischen 0,39 und 0,71% schwankt (mit Ausnahme der geringen Arten Santo Domingo mit 1,02% u.



Cuba mit 1,14%, und bei Rübenrohrzucker zwischen 0,85 und 1,35%, bei den geringeren Sorten zwischen 1,77 u. 2,31%. Ebenso besitzen die Zuckerrohrmelassen 3—4,5% Albuminoide, die Rübenmelassen 9,50—10,5%. LING schlägt deshalb vor, für den Gehalt an Albuminoiden in den 3 Sorten Invertzucker des englischen Marktes 0,30, 0,50 und 0,75% zuzulassen. Unter Albuminoidstoffen sind hier alle N-haltigen Stoffe zusammengefaßt, Nitrate und die verschiedenen N-haltigen organischen Stoffe. (*La Industria azucarera Hispano-americana* 1915. 1/10.; *Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* 33. 169—71. Januar-Februar-März 1916.)

RÜHLE.

H. Pellet, *Über ein einfaches Verfahren der Berechnung der in den Zuckerfabriken erzeugten Melassen.* Es gründet sich auf die Best. des Aschengehaltes; es gibt sehr genaue Werte und wird eingehend erörtert. Es ist einfacher u. genauer als das auch bisher schon gebräuchliche Verf. der Berechnung der Ausbeute an reinem Zucker. (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* 33. 171—74. Januar-Februar-März 1916.)

RÜHLE.

H. Pellet, *Über das neue Verfahren von Staněk zur Bestimmung der Saccharose durch Inversion. Verwendung von Brom zum Entfärben und des Kaliumcitrats.* (*Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw.* 43. 645; C. 1914. II. 1005.) Vf. erörtert aus Anlaß der verschiedenen Einwendungen, die STANĚK (l. c.) gegen die bisherigen Verf. zur Best. der Saccharose in Melassen durch Inversion erhoben hat, diese Verf. und folgert, daß sein Verf. (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* 31. 409; C. 1914. I. 822), der Verwendung von SO<sub>2</sub> im Überschusse, am einfachsten und schnellsten auszuführen ist und im Mittel die gleichen Ergebnisse liefert, wie die weniger einfachen Verf. von ANDRLÍK und STANĚK (Anwendung von Harnstoff), OGILVIE (Invertase, vgl. nachfolg. Ref.) SAILLARD (doppelte neutrale Polarisation) und wie das neue Verf. von STANĚK. In allen zweifelhaften Fällen ist das einzige Verf., das zur Erhärtung der mittels saurer Inversion gefundenen Werte dienen kann, dasjenige von OGILVIE. Übrigens müssen bei den Unters. von Melassen, in Anbetracht der Umstände, unter denen sie ausgeführt werden, die Ergebnisse als genau angesehen werden, wenn die Unterschiede 0,2% nicht überschreiten und besonders bald im negativen, bald im positiven Sinne auftreten. Unterschiede von im Mittel 0,20—25%, die sich stets im gleichen Sinne bemerkbar machen würden, würden schließen lassen, daß zwischen den zum Vergleiche herangezogenen Verf. bemerkbare Abweichungen bestehen. (*Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist.* 32. 169—73. Februar-März-April 1915.)

RÜHLE.

C.-S. Hudson, *Die Inversion der Saccharose durch Invertase. Vervollkommenes Verfahren zur Darstellung aktiver Invertaselösungen aus ober- oder untergäriger Hefe.* (Vgl. *Journ. Americ. Chem. Soc.* 36. 1571; C. 1914. II. 795.) Die Inversion mit Invertaselsgg. ist zuerst von KJELDAHL vorgeschlagen u. neuerdings von OGILVIE (*Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind.* 1911. 509; C. 1911. II. 231) mit Erfolg angewendet worden (vgl. vorsteh. Ref.). Vf. hat bereits 1910 statt der Hefe selbst einen gereinigten Hefeauszug verwendet (vgl. *Journ. of Ind. and Engin. Chem.* 2. 143; C. 1910. II. 1327). Anfänglich wurden solche Auszüge bereitete durch Ausziehen lebender Hefe mit W., wobei diese aber nur sehr schwach invertierend wurden. Später wurden wss. Auszüge hergestellt, indem Vf. Hefe der langsamen Autolyse durch mehrwöchiges Aufbewahren bei 10—20° überließ, wobei Verflüssigung eintrat. Diese kann, wie Vf. u. BERGER erkannten, in einigen Minuten herbeigeführt werden, wenn man lebende Hefe der Einw. der Dämpfe von Ä. oder Chlf. überläßt. Das Filtrat von solcher Art verflüssigter Hefe besaß eine sehr starke invertierende Kraft. Am besten hat sich zum Verflüssigen der Hefe Toluol bewährt. Vf. ist



wie folgt vorgegangen: 10 kg obergärige abgepreßte Hefe wurden bei Zimmertemp. mit 10 l W. und 500 ccm Toluol verrieben; die Verflüssigung begann wahrnehmbar nach Verlauf einiger Stunden. Am 3. Tage wurde ein Teil der Fl. filtriert; 5 ccm des Auszugs invertierten bei 30° in 5—9 Min. die Hälfte der Saccharose, die in 50 ccm einer 9%ig. mit 2 Tropfen Eg. versetzten Lsg. enthalten war. Andere Verss. haben gezeigt, daß der Auszug bereits nach Verlauf von etwa 24 Stunden nach dem Ansetzen der Autolyse eine große Aktivität besaß. Die Hefe wurde dann noch 2 Tage länger der Autolyse überlassen; zu einem unter den gleichen Bedingungen angestellten Inversionsvers. wurden 6,4 Min. gebraucht. Es wurde dann neutrales Pb-Acetat hinzugefügt, bis kein Nd. mehr entstand; zu einem Inversionsvers. wurden 6,8 Min. gebraucht. Nachdem das Filtrat mit H<sub>2</sub>S zur Entfernung des überschüssigen Pb behandelt worden war, war die Aktivität wieder auf 6,3 Min. gestiegen, so daß das neutrale Pb-Acetat nur einen verzögernden Einfluß auf die Invertase ausübt. Bei Anwendung untergäriger Hefe wurde der Auszug mit 12 kg Hefe, 12 l W. und 750 ccm Toluol angesetzt. Weiterhin wurde die verflüssigte M. durch eine Kollodiumhaut dialysiert, wobei kein Verlust an Invertase eintritt, nur wird die Lsg. durch Aufnahme von W. etwas verd. Das Dialysat war ungefärbt, geschmack- und geruchlos; es nimmt beim Kochen weder Geruch, noch Geschmack an u. gibt beim Eindampfen 0,2—1% Rückstand. Die dialysierte Lsg. bewahrt beim Aufbewahren mit Toluol ihre Aktivität sehr gut; erst nach etwa 1 Jahre hat sie davon die Hälfte verloren. Die invertierende Wrkg. ist sehr stark. Die Lösung läßt sich im Vakuum bei 36° eintrocknen ohne Verlust an Aktivität.

$\alpha$ -Methylglucosid wird von der dialysierten Invertaselsg. nicht invertiert, auch nicht Lsgg. von Maltose oder Lactose. Von PARNE und HARDING ist beobachtet worden, daß eine aus obergäriger Hefe bereitete Hefelsg. die spezifische Rotation einer Lsg. anhydrischer Raffinose von +123 auf 63,9° verminderte; von anderer Seite wurde beobachtet, daß eine aus untergäriger Hefe bereitete Invertaselsg. die spezifische Rotation einer gleichen Raffinoselsg. von +123 auf 14,9° verminderte. Vf. folgert daraus, daß letztere Invertaselsg. außer Invertase wahrscheinlich noch Melibiase enthält, erstere nur Invertase. Dem entspricht auch die Tatsache, daß obergärige Hefe Raffinose zu A. und Melibiose verwandelt, untergärige Hefe dagegen vollständig in A. (Vgl. nachf. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. 32. 207—12. Mai-Juni [3/5.\*] 1915. Washington. Bureau of Chemistry. Dep. of Agricult.) RÜHLE.

H. Pellet, *Über die doppelte saure und neutrale Polarisation zur Bestimmung der Saccharose durch Inversion.* Vf. bespricht zunächst das von ihm angegebene Verf. (SO<sub>2</sub> im Überschuße), ferner die Verf. von ANDELÍK (Harnstoff), OGLIVIE (vgl. vorst. Ref.) und von SAILLARD (neutral) und bemerkt, daß sein Verf. für die Analyse von Melassen am einfachsten und leichtesten auszuführen sei. Anschließend wird das neue Verf. von DEERR (Internat. Sugar Journal, April) erörtert, das auf doppelter neutraler Polarisation beruht, die Klärung erfolgt mittels Al. Gebraucht wird eine gesättigte Barytsg. (A) und eine Lsg. von 165 g Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O in W., Zusatz von 135 ccm n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Auffüllen auf 1 l (Lsg. B). Lsg. A wird so eingestellt, daß 25 ccm A äquivalent sind 15 ccm Lsg. B. Es werden 50 ccm der zu polarisierenden mit 25 ccm Lsg. A und allmählich unter Mischen mit 15 ccm Lsg. B versetzt, 0,1 g Na-Hydrosulfit zugefügt und auf 100 ccm aufgefüllt. Nach dem Filtrieren wird polarisiert. Um dem Volumen des Nd. Rechnung zu tragen, nimmt man zum Polarisieren 49,65 ccm statt 50, oder füllt besser auf 100,7 ccm auf. Zur Inversion versetzt man 50 ccm der Zuckerlsg. mit 15 ccm Lsg. B, erwärmt 20 Minuten im Wasserbade bei 95—97°, kühlt ab, setzt 25 ccm Lsg. A hinzu, füllt auf



100, bzw. 100,7 cem auf, mischt, filtriert und polarisiert. Vf. hält die Verwendung des Al zum Klären nicht für empfehlenswert. (Vgl. nachf. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 219—24. Mai-Juni 1915.) RÜHLE.

H. Colin, *Bestimmung der Saccharose in der Rübe.* (Vgl. vorst. Ref.). Die Inversion der Saccharose mit Invertin nach BOURQUELOT (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 718; C. 1902. I. 1072) ist langwierig. Vf. ist es gelungen, kräftigere und schneller wirkende Invertaselsg. herzustellen, nach einem Verf., das später beschrieben werden soll. Vorstehend zeigt Vf. an einigen Beispielen die Wirksamkeit seiner Lsgg. Zur Best. der Saccharose in der Rübe werden die frischen Organe unmittelbar nach der Ernte mit sd. A. in Ggw. gefällten  $\text{CaCO}_3$  wiederholt behandelt. Nach dem ersten Male wird im Mörser zerkleinert. Die vereinigten alkoh. Lsgg. werden unter vermindertem Drucke eingeeengt, wobei keine Zers. des Zuckers erfolgt, wenn beim Ausziehen der Organe stets eine genügende Menge A. von 90—95% vorhanden ist, und die Temp. beim Abdampfen 35° nicht überschreitet. Der Rückstand wird dann in W. aufgenommen, mit neutralem Pb-Acetat geklärt, Überschuß an Pb mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entfernt, dann die Lsg. neutralisiert und mit Essigsäure sehr schwach sauer gemacht. Um die Bestst. vor und nach der Inversion streng vergleichbar zu machen, nimmt man 2-mal je 50 cem der Zuckerlsg. — wenn man auf 500 cem verd. will —, versetzt einmal mit 5 cem der aktiven Invertaselsg., das andere Mal mit derselben Menge, nachdem man sie, um sie inaktiv zu machen, auf 100° erhitzt hat. Die erste Lsg. wird je nach der Stärke der Invertaselsg. 30, 45 oder 60 Minuten im Wasserbade auf 40—50° erwärmt, abgekühlt, wenn nötig, nach Zusatz zweier Tropfen neutralen Pb-Acetats filtriert und untersucht. An einigen Beispielen wird das Verf. näher erläutert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 229—34. Mai-Juni 1915.) RÜHLE.

H. Pellet, *Über die Ursache einer Fehlerquelle bei der Bestimmung reduzierenden Zuckers mittels Kupferoxyduls, das auf Asbest gesammelt und darauf in Kupfer übergeführt wird.* Ein frisch vorbereitetes Asbestfilter wird durch die h. alkal. Cu-Lsg. angegriffen u. verliert an Gewicht. Der Fehler kann, wie DAISH gezeigt hat, bei erstmaligem Gebrauche des Filters beträchtlich sein, vermindert sich beim 2. und 3. Male und wird dann Null. DAISH empfiehlt deshalb, ein frisches Filter vor dem Gebrauche mit einer h. NaOH-Lsg. zu behandeln. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 224—26. Mai-Juni 1915.) RÜHLE.

H. Pellet, *Vorbereitung der Invertzuckerlösung zur Bestimmung der reduzierenden Stoffe mit alkalischer Kupferlösung.* Bei zu langem Erhitzen färbt sich die Lsg. gelb. Es genügt, 5 g des kristallisierenden Zuckers mit 1 cem reiner HCl in 100 cem W. zu lösen und zum Kochen zu erhitzen; sobald dies eintritt, ist die Inversion beendet. Besser ist aber, mit 2 cem HCl in 50 cem W. zu lösen und auf dem Wasserbade 15 Minuten auf 70° zu erwärmen. Nach dem Abkühlen wird in beiden Fällen auf 1000 cem verd. Neutralisieren ist im allgemeinen nicht nötig, kann aber vor dem Auffüllen durch Zusatz verd. NaOH geschehen; ist die Lsg. alkal. geworden, wird sie mit Essigsäure angesäuert. Um sie haltbar zu machen, kann sie mit 1 g Na-Salicylat auf 2 l versetzt werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 226. Mai-Juni 1915.) RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Die Stärkebestimmung in Kleie. Nachtrag zu der Arbeit: „Eine direkte, allgemein anwendbare Stärkebestimmungsmethode.“* (S. 450.) In einzelnen Fällen, besonders bei Weizenfuttermehl (gemahlener Kleie) treten infolge Wirksamkeit von Schutzkolloiden Schwierigkeiten bei der Ausfällung der Stärke ein; in solchen Fällen wird folgende Abänderung des Verf. empfohlen: 1 g Sub-



stanz löst man mit 20 oder 25 ccm  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. (1 + 1), verd. auf 100 und filtriert sogleich, weil sonst mehr von dem störenden Körper in Lsg. geht. 75 ccm des Filtrats versetzt man mit wenig  $\frac{1}{80}$ -n. Jodlsg. im Überschuße und schleudert den Nd. 5 Minuten lang aus. Den Rückstand schüttelt man mit 30—40 ccm verd.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. (die konz. Lsg. auf das 10-fache verd.) aus, versetzt mit  $\frac{1}{80}$ -n. Thio-sulfatlsg. bis zur Entfärbung, fällt die Stärke nochmals, zentrifugiert, schwemmt den Rückstand mit wenig ccm der verd.  $\text{CaCl}_2$ -Lsg., die wenige Tropfen Jodlsg. enthalten, auf, filtriert durch einen Goochtiiegel, wäscht mit jodhaltiger  $\text{CaCl}_2$ -Lsg. nach und verfährt weiter wie früher angegeben. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 8. 55—56. Schweiz. Gesundheitsamt [Vorstand: SCHAFFER].) RÜHLE.

**N. Schoorl und A. Regenbogen**, *Maßanalytische Zuckerbestimmung*. Die Annahme von RUOSS (Ztschr. f. anal. Ch. 55. 1; C. 1916. I. 529), die *jodometrische Zuckerbest.* sei fehlerhaft, weil die Oxydations- und Zersetzungsprodd. der Zucker nach 2-minutenlangem Kochen in alkal. Cu-Lsg. u. nach Ansäuern noch imstande seien, Jod zu reduzieren, ist unrichtig. Vf. haben durch Vers. festgestellt, daß die Zuckeroxydationsprodd. in saurer Lsg. nicht imstande sind, merklich Jod zu binden, und daß die Ergebnisse der jodometrischen Titration des restierenden Cu praktisch mit der Best. des gebildeten  $\text{Cu}_2\text{O}$  vollständig übereinstimmen. (Chemisch Weekblad 14. 221—29. 3/3. Pharm. Lab. Univ. Utrecht.) SCHÖNFELD.

**P. Balavoine**, *Über die künstliche Färbung der Teigwaren*. Vf. empfiehlt, zum Nachweis einer künstlichen Färbung von Teigwaren die Methode des Schweizer Nahrungsmittelbuches mit derjenigen von MUTTELET in folgender Weise zu vereinigen. Es gelingt nach dieser Arbeitsweise, auch geringe Zusätze von künstlichen Farbstoffen mit Sicherheit nachzuweisen. Man zieht 20 g des zerkleinerten Materials mit 40 ccm Ä. aus, erschöpft den von neuem zerkleinerten Rückstand mit 40 ccm 50%ig. Ä., trennt den alkoh. Auszug ab und wiederholt, wenn nötig, die Behandlung mit Ä. zwei- bis dreimal. Diese alkoh. Auszüge gibt man tropfenweise in 100 ccm sd. W., versetzt die Fl. nach beendigter Kleisterbildung mit 5 ccm 10%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und erhält sie  $\frac{1}{4}$  Stde. in gelindem Sieden. Diese saure Fl. kann direkt als Bad zum Färben von etwas Wolle dienen. (Schweizer Apoth.-Ztg. 55. 141—42. 15/3. Genf.) DÜSTERBEHN.

**M. Klostermann und K. Scholta**, *Über die Bestimmung des Kartoffelgehaltes im Brote*. Bemerkungen zu der Veröffentlichung von J. Abel. (S. 696.) Die Einwendungen ABELS gegen das Verf. der Verff. werden widerlegt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 33. 306—8. 1/4. [8/2.] Halle a. S.) RÜHLE.

**Maurice Sirot und Georges Joret**, *Die vereinfachte Molekularkonstante*. Anwendung auf die Untersuchung der Milch des Bezirks Yonne. Vf. haben die von MATTHIEU und FERRÉ (Ann. des Falsifications 7. 12; C. 1914. I. 1020) zur Erkennung von Milchwässerungen eingeführte sog. vereinfachte Molekularkonstante CMS bei einer Reihe von Milchproben des Bezirks Yonne eingehend nachgeprüft und bestätigen ihre Brauchbarkeit. (Ann. des Falsifications 9. 425—45. November 1916. Auxerre. Bezirkslab.) GRIMME.

**Ch. Porcher**, *Die Untersuchung von Trockenmilch*. Bestimmung von Wasser und Fett. Vergleichende Unterss. über die Best. des W. in Trockenmilch ergaben die besten Werte beim Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Exsiccator bei 45—50° bei einer Trocknungsdauer von 48 Stdn. Der Fettgehalt wird vorteilhaft nach RÖSE-GOTTLIEB bestimmt mit der Modifikation von DROOP-RICHMOND. 1,25—1,30 g Trockenmilch werden mit 9—10 ccm W. von 50—60° in einer RÖHRIGSchen Bürette einige



Minuten kräftig geschüttelt, nach Zusatz von 1 ccm  $\text{NH}_3$  nochmals 1 Minute geschüttelt und nacheinander unter Schütteln 10 ccm 95%ig. A., 25 ccm Ä. und 25 ccm niedrigsiedender PAe. zugegeben. (Ann. des Falsifications 9. 450—56. Dezember 1916. Lyon.) GRIMME.

Joseph C. Bock, *Die Bestimmung des Aminosäurestickstoffs im Blute.* (Vgl. BOCK und BENEDIKT, Journ. of Biol. Chem. 20. 47; C. 1915. I. 1340.) Als Vorstudium zu Unterss. des Aminosäuregehaltes des Blutes bei Tieren und Menschen wurden die verschiedenen Methoden der Protein Entfernung daraufhin untersucht, inwieweit sie etwa Verluste an nach VAN SLYKE bestimmbaren Aminosäuren bedingen. Die Alkoholfällung erwies sich als nicht zuverlässig. Das Verfahren von GREENWALD (Journ. of Biol. Chem. 21. 61; C. 1915. II. 724), das auf der Fällung mit Trichloressigsäure und nachfolgender Behandlung mit Kaolin beruht, ist dagegen brauchbar. Für die nachherige Entfernung der Trichloressigsäure und des Ammoniaks wird ein etwas modifiziertes Verf. beschrieben.

Die Hitzeoagulation bei schwach saurer Rk. ist ebenfalls brauchbar; sie macht keine Vermehrung des N im Filtrat, vorausgesetzt, daß eine Beseitigung von Proteinspuren, die der Hitze fällung entgehen, durch nachfolgende Behandlung mit Trichloressigsäure und Kaolin angeschlossen wird. (Journ. of Biol. Chem. 28. 357 bis 368. Januar 1917. [3/11. 1916.] New York City. Dep. of Chemistry. CORNELL Univ. Med. College.) RIESSER.

Paul G. Weston, *Colorimetrische Methoden zur Bestimmung des Cholesterins im Serum.* Es wurde die Zuverlässigkeit einer Reihe bekannter colorimetrischer Verff. der Cholesterinbest. in Verss. zur Wiedergewinnung bestimmter Mengen zugesetzten Cholesterins aus Serum geprüft. Sowohl die Methoden der Extraktion als die verschiedenen Vorschriften der colorimetrischen Messung wurden verglichen. Während die Methoden von WESTON, AUTENRIETH u. FUNK, CSONKA, GETTLER u. BAKER sich als gleichermaßen zuverlässig erwiesen, versagte das BLOORsche Verf. in den Händen des Vfs. (Journ. of Biol. Chem. 28. 383—87. Januar 1917. [4/11. 1916.] Warren. Lab. of Pathol. State Hospital.) RIESSER.

A. Beckel, *Zur Bestimmung des Wasserzusatzes zu Wurstwaren.* Die von FEDER (S. 697) neuerdings wiedergegebenen Untersuchungsergebnisse bieten eine brauchbare Grundlage zur Beurteilung von Wurstwaren hinsichtlich eines unzulässigen Wasserzusatzes. (Chem.-Ztg. 41. 266. 28/3. Düsseldorf.) RÜHLE.

P. Fritzsche, *Zur Fettbestimmung in Fleischwaren.* 5 g Wurst etc. werden mit 10 ccm 8—10%ig. alkoh. KOH im Schälchen auf dem Wasserbade zur Lsg. gebracht u. die Lsg. eingedampft, bis die M. dickfl., und alles Fett als Seife vorliegt. Man spült die M. mit W. in einen kleinen Zylinder (12—15 ccm Fl.). Das Schälchen wird mit 5 ccm konz. HCl u. mit 2-mal 10 ccm Ä. ausgewaschen, die gleichfalls in den Zylinder gegossen werden. Auffüllen bis 50 ccm mit Ä., Abkühlen, Schütteln, 1—2-stdg. Stehenlassen. Nach Ablesen der Ätherschicht werden 15 bis 20 ccm abpipettiert u. nach Zusatz der gleichen Menge A. gegen Phenolphthalein titriert. Die Anzahl ccm  $\frac{1}{4}$ -n. NaOH, mit 67,5 multipliziert, gibt an, wieviel Fett der in der titrierten Lsg. enthaltenen Fettsäure entspricht. Die Methode ist auch bei mehlhaltigen Fleischwaren anwendbar. (Chem.-Ztg. 41. 307. 11/4.) SCHÖNF.

D. Sidersky, *Über die Menge des bei der Destillation eines vergorenen Mostes verbleibenden Rückstandes.* Anleitung zur Berechnung der Menge des Rückstandes (Vinsasse), sowie des zur Dest. verbrauchten Wasserdampfes aus dem Volumen des



vergorenen Mostes und des Destillates unter Zuhilfenahme des Trockensubstanzgehaltes des vergorenen Mostes und des Rückstandes. (Vgl. nachfolg. Ref.) (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 227—28. Mai-Juni 1915.) RÜHLE.

H. Pellet, *Über die Bestimmung des Volumens der Vinasse aus dem Volumen des destillierten Mostes*. Mit Bezugnahme auf die Ausführungen SIDERSKYS (vgl. vorst. Ref.) weist Vf. darauf hin, daß man diese Best. des Volumens der Vinasse auch unter Benutzung des Aschengehaltes des Mostes und der Vinasse, sowie des Gehaltes beider an reduzierendem Zucker vor und nach der Inversion vornehmen kann. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 32. 234—36. Mai-Juni 1915.) RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Über verschiedene Bindungsarten des Methylalkohols im Pflanzenreich. Bestimmung des Pektin- und Ligninmethylalkohols in Gewürzen*. Neben Pektin enthalten die meisten Pflanzenstoffe noch andere Methoxyverb., in denen das Methoxyl bedeutend fester gebunden u. nicht durch NaOH wie im Pektin abspaltbar ist. Offenbar liegen also in solchem Falle keine Methylester, sondern Methyläther vor. Da das ZEISELSche Verf. der Abspaltung des Methoxyls mit HJ ziemlich umständlich ist und nicht die Trennung des veresterten Pektinmethylalkohols vom verätherten gestattet, so hat Vf. sein früher angegebenes Verf. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 42: C. 1916. I. 530) entsprechend ausgebaut. Die dabei benutzte Rk. nach DENIGÈS hat zudem den Vorteil, nur Methylalkohol anzuzeigen, während nach dem ZEISELSchen Verf. auch etwa vorhandene andere Alkylgruppen mit reagieren. Festgebundenes Methyl enthalten vor allem die Lignocellulosen, ferner, wie Verf. festgestellt hat, auch das Suberin. Vf. erörtert zunächst eingehend die im Schrifttum vorliegenden Arbeiten u. Meinungen über die Lignocellulosen; nach den darin enthaltenen Analyseergebnissen schlägt er für das hypothetische *Lignin des Holzes* die Formel  $C_{22}H_{10}(CH_3)_2O_6$  vor. Wie KÖNIG und RUMP faßt auch Vf. den Begriff „Lignin“ etwas weiter und versteht darunter die nicht flüchtigen, alkohol- u. ätherunl. methoxylierten Verb. der Pflanzen, die ihren Methylalkohol nicht schon durch Behandlung mit NaOH, wohl aber mit starker  $H_2SO_4$  abgeben. Da der Methoxylgehalt dieser Verb. wechselnd und meist unbekannt ist, und die Verb. im allgemeinen überhaupt nur an ihrem Methoxylgehalte erkannt werden können, wird man nur von Ligninmethylalkohol und nicht von Lignin sprechen. Die Annahme von KÖNIG u. RUMP (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.-u. Genußmittel 28. 177; C. 1914. II. 1162), daß Cellulose und Lignin in der Rohfaser nur in inniger Verwachsung u. nicht in chemischer Verb. vorliegen, ist durch die von KÖNIG und RUMP beigebrachten Gründe nicht bewiesen. Weiter geht Vf. zur Erörterung seiner Verss. über, die den Zweck hatten, die verschiedenen Formen, in denen der Methylalkohol in den Pflanzenfasern gebunden ist, etwas näher kennen zu lernen. Aus diesem Anlasse waren Tannenholz, Kork, normales und Braunheu, wie auch Gewürze und deren Verfälschungsmittel, Kakao und Kakaoschalen untersucht worden. Auf die Erörterung dieser Verss. kann im einzelnen nicht eingegangen werden. Die Ergebnisse sind, daß das Pektin des Holzes mit dem Fruchtpektin nicht wesensgleich ist; es ist im Gegensatz zu diesem unl. in V. u. auch nicht durch Erhitzen unter Druck mit organischen SS. in Lsg. zu bringen. Kork enthält mehrere methoxylierte SS., sowie eine gewisse Menge Lignin, dessen Methylalkohol etwa 25 v. H. des Gesamt-methylalkohols beträgt. Bei der Brauheugärung wird aus dem Pektin Methylalkohol abgespalten u. zum Teil zu Ameisensäure oxydiert; daneben findet eine Vermehrung des Ligninmethylalkohols statt. Die bei der Unters. von Gewürzen erhaltenen Werte sind in 2 Tabellen zusammengefaßt, auf die verwiesen wird.

Das Verf. wird wie folgt ausgeführt: Zur Gesamt-methylalkoholbest. ver-



wendet man 0,2—0,5 g feinvermahlene, wenn nötig entfettete M., übergießt sie in einem 3—400 ccm fassenden Kolben mit 15 ccm 72%ig.  $H_2SO_4$ , verbindet mit einem senkrecht absteigenden Kühler, dessen Mündung in ein mit Teilung bei 6, 10, 16,2 und 25 ccm versehenes Reagenzglas taucht, das ebenso wie der Kühler mit W. befeuchtet ist. Den Kolbeninhalt hält man 10 Minuten lang in ganz schwachem Sieden, wobei nicht mehr als 1—2 ccm überdestillieren sollen. Nach dem Abkühlen gibt man zum Kolbeninhalte 25 ccm W. hinzu, verbindet sogleich wieder mit dem Kühler u. destilliert 25 ccm ab. Das Destillat destilliert man aus einem frischen Kolben (Nachspülen mit etwa 1 ccm W.), nachdem man es mit NaOH (1 + 2) alkal. gemacht hat, durch denselben inzwischen ausgespülten Kühler, bis etwa 16,2 ccm übergegangen sind. Bei sehr geringen Methoxylgehalten folgen noch 1—2 Anreicherungsdestst., bei deren ersten man 10, zweiten 6 ccm übergehen läßt. Das Enddestillat wird gewogen und, wie früher (l. c.) angegeben, colorimetrisch bestimmt. Aus dem Unterschiede zwischen den Werten für den Gesamt- und den Pektinmethylalkohol erhält man den Methylalkohol des Lignins. Bei sehr geringen Ligningehalten empfiehlt es sich, beide Formen in einer Probe zu bestimmen; es wird dann der nach Best. des Pektins erhaltene Destillationsrückstand abgesaugt, mit h. W., A. u. Ä. ausgewaschen, getrocknet u. der  $H_2SO_4$ -Dest. unterworfen. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 8. 1—29. Schweiz. Gesundheitsamt. [Vorstand: SCHAFFER]. RÜHLE.

Otto Folin und E. A. Doisy, *Unreine Pikrinsäure als eine Fehlerquelle bei den Bestimmungen des Kreatins und Kreatinins*. MC CRUDDEN und SARGENT (S. 917) glaubten Fehlerquellen der colorimetrischen Kreatininbest. aufgedeckt zu haben, die sehr viele der früheren Bestst., insbesondere im Blute, als unzuverlässig erscheinen ließen. Die Nachprüfung dieser Ergebnisse durch die Vff., die völlig abweichende Daten ergab, führte bei näherer Prüfung, an der sich MC CRUDDEN selbst beteiligte, zu dem unerwarteten Resultat, daß die Verwendung unreiner Pikrinsäure jene Fehlerquellen der Methode vorgetäuscht hat. Die Anforderungen, welche die Kriegslieferungen an die amerikanische chemische Industrie stellten, haben dort zur Fabrikation einer stark verunreinigten feuchten (zwecks gefahrloser Verschiffung) Pikrinsäure geführt, die mit Natronlauge schon für sich eine recht intensive rotgelbe Färbung liefert. Die Benutzung gereinigter Pikrinsäure ließ die von MC CRUDDEN und SARGENT beobachteten Erscheinungen sofort verschwinden.

Anschließend geben die Vff. eine neue verbesserte Vorschrift zur Best. des Kreatins im Blute unter gleichzeitiger Enteiweißung (vgl. FOLIN, Journ. of Biol. Chem. 17. 472. 479; C. 1914. II. 246). Zu frischem Blute füge man 4 Vol. gesättigte, wss. Pikrinsäure u. ca. 1 g gepulverte Pikrinsäure für jede 10 ccm Blut. Nach 5 Min. Schütteln wird filtriert. Zu 10 (oder 20) ccm des Filtrats setze man 1 (oder 2) ccm einer Lsg., die 7% KOH und 25% KCl enthält. Nach 10 Minuten wird das ausgeschiedene Kaliumpikrat abzentrifugiert, und die rotgelbe Lsg. im Colorimeter mit der Standardkreatinin-Pikrinsäurelsg. verglichen, die ebenso mit der alkal. KCl-Lsg. vorbehandelt ist. Die Entfernung von reichlich 75% der freien Pikrinsäure als K-Salz verschärft und erleichtert die colorimetrische Vergleichung der durch Kreatinin bedingten Rotfärbung, besonders, wo es sich um sehr kleine Mengen handelt. (Journ. of Biol. Chem. 28. 349—56. Januar 1917. [3/11. 1916.] Boston. Biochem. Lab. of the HARVARD Med. School and the Massachusetts Gener. Hospital.) RIESSER.

L. van Itallie, *Alkaloidbestimmung in den Grundstoffen und in den daraus bereiteten Extrakten*. (Unter Mitwirkung von J. van der Zande und A. J. Steenhauer.) Vf. hat die Methoden zur Alkaloidbest., insbesondere die Methoden der  
XXI. 1.



Holl. Pharmakopöe einer Prüfung unterzogen. Auf Grund der Ergebnisse schlägt Vf. vor, die einzelnen Alkaloide wie folgt zu bestimmen: *Extractum Belladonnae*. Zur *Best. des Atropins* ist die Methode der Pharmakopöe gut geeignet. Sie kann aber vereinfacht werden, indem man den nach Verdampfen des Ä. verbleibenden Rückstand nochmals in 3 cem Ä. löst und den Ä. verdampft. Der Rückstand wird in 5 cem A. gelöst, mit 5 cem W. verd. und nach Zusatz von 2 Tropfen Methylrot mit  $\frac{1}{100}$ -n. S. titriert. — *Folia Belladonnae*. 15 g gepulverte Belladonnablätter werden mit 95 g verd. A. 1 Stde. geschüttelt und filtriert. 50 g Filtrat (7,5 g Substanz) werden in einer gewogenen Schale auf 10 g eingedampft, nach Abkühlen werden 10 Tropfen verd.  $H_2SO_4$  zugesetzt; das Gewicht des Gemisches soll 15,2 g betragen. 12 g Filtrat (6 g Pulver) werden mit 60 cem Ä. und 4 cem  $NH_3$  1 Minute geschüttelt. Zusatz von 3 g Tragantpulver, Schütteln, Abdestillieren des Ä. von 50 cem (= 5 g Substanz). Der Rückstand wird in 3 cem Ä. gelöst und verdampft. Der Rückstand wird in 5 cem A. gelöst, mit 5 cem W. verd. und wie oben titriert. — *Cortex Granati*. 7 g der Rinde werden mit 70 cem Ä. und 7 cem  $NaOH$   $\frac{1}{2}$  Stde. geschüttelt; die durch Watte filtrierte Fl. wird im Scheidetrichter mit 1 cem W. geschüttelt; die äth. Fl. wird abfiltriert. 50 cem Filtrat (= 5 g Substanz) werden nach Zusatz von 2 Tropfen Methylorange (1:1000) mit  $\frac{1}{40}$ -n. HCl bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Jedes cem  $\frac{1}{40}$ -n. S. entspricht 3,675 mg Alkaloid. — *Extractum Granati*. 2,5 g Extrakt (pulverisiert) werden mit 1 g  $MgO$  versetzt und in einer Flasche von 125 cem mit 10 cem  $NaOH$  geschüttelt; Schütteln mit 75 cem Ä. ( $\frac{1}{2}$  Stde.), Schütteln der äth. Schicht mit je 1 cem W. (2 mal), Filtrieren. 60 cem des äth. Filtrats werden wie oben mit Methylorange und  $\frac{1}{40}$ -n. HCl bis zur Rotfärbung geschüttelt. — *Cortex Chinae*. 3 g Chinarinde werden mit 1 g  $Ca(OH)_2$  vermischt und in kleinen Portionen mit 3 cem  $NH_3$  unter Rühren behandelt; Schütteln mit 60 cem Chlf., Filtrieren (nach 3 Stdn.). Von 50 cem Filtrat (= 2,5 g Substanz) wird das Chlf. abdestilliert; Lösen des Rückstandes in 20 cem A., Verdünnen mit 20 cem W., Titrieren der w. Lsg. mit  $\frac{1}{10}$ -n. HCl (Methylrot). Um bei der Alkaloidbest. im *Extractum Chinae* nach der Methode der Pharmakopöe (s. a. VAN DER HAAR, Theoretische en practische studie van de methoden van alcaloïdbepalingen der Pharmac. Nederl. Ed. IV, S. 94) das Zusammenballen des Extraktpulvers zu verhindern, empfiehlt es sich, den Extrakt mit Sand,  $MgO$  oder Kalk zu vermischen. (Pharmaceutisch Weekblad 53. 1661—71. 9/12. 1916. Leiden.)

SCHÖNFELD.

**R. Lauffmann**, *Nachweis und Unterscheidung der pflanzlichen Gerbstoffe und der Kunstgerbstoffe*. Es werden die hauptsächlichsten Verff. zur Unterscheidung und Feststellung der Gerbstoffe zusammenfassend besprochen, jedoch nur die häufiger angewandten Gerbmittel und Gerbstoffauszüge und nur die praktisch in Betracht kommenden künstlichen Gerbstoffe eingehender berücksichtigt. (Vgl. Vf. S. 147 u. 702, sowie Collegium 1916. 247; C. 1916. II. 437.) (Chem.-Ztg. 41. 273—75. 31/3. 286—88. 4/4.)

RÜHLE.

**Maurice François**, *Über die Verfahren zur Bestimmung des Antipyrins*. (Ann. des Falsifications 9. 459—64; C. 1917. I. 703.)

GRIMME.

**B. H. St. John**, *Über Farbreaktionen mit dem Extrakt von Acer spicatum (Falscher Viburnum opulus)*. Das unter der Bezeichnung Viburnum opulus in der U. S. Pharmakopöe eingeführte Fluidextrakt von Acer spicatum wird verd. und nach dem Ansäuern mit der achtfachen Menge Ä. ausgeschüttelt. Die äther. Lsg. gibt beim Unterschichten mit 10 cem  $NH_3$  einen kräftigroten Ring, beim Schütteln mit konz.  $FeSO_4$ -Lsg. eine tiefblaue Färbung, beim Schütteln mit Chlorkalklsg. eine Gelb-



färbung der wss. Schicht. Der echte Schneeball, *Viburnum prunifolium*, gibt genannte Farbrkk. nicht. (Amer. Journ. Pharm. 89. 10—13. Januar. Lab. der American. Medical Assoc.) GRIMME.

Julius Orient, *Die Bedeutung der Nitratreaktion für die Extrakte*. Die Solanaceen sind während des Trocknens gegen die Vorgänge, welche die die Nitrate verzehrenden Enzyme ausüben, widerstandsfähig, während andere Pflanzen beim Trocknen ihre Nitrate verlieren. So gelang es dem Vf., mit Hilfe der WEYLSchen Methode Nitrat im Extractum belladonnae, hyoscyami und stramonii mit Sicherheit nachzuweisen, während sich Extr. Centaurii, Liquiritiae, Taraxaci und Gentianae als nitratfrei erwiesen. Man verfährt in der Weise, daß man 3 g Extrakt in 200 g W. löst, die Lsg. mit 40 ccm konz.  $H_2SO_4$  versetzt, 50 ccm der Fl. abdestilliert und im Destillat die salpetrige S. in üblicher Weise nachweist. Diese Nitratrk. kann zum Nachweis der Solanaceenextrakte, zur Verhütung von Verunreinigungen anderer Extrakte mit den Solanaceenextrakten, zum Nachweis der Verwendung von nitrathaltigem Brunnenwasser an Stelle von destilliertem W. bei der Bereitung von Extrakten und zur Identifizierung und Unterscheidung gewisser Drogen, z. B. Rad. Enulae und Rad. belladonnae, dienen, die mkr. kaum zu unterscheiden sind. (Pharm. Post 50. 237. 4/4. Kolozsvár.) DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

Jerome Alexander, *Die Wichtigkeit der Unreinigkeiten*. Vf. weist darauf hin, daß viele Entdeckungen u. Verbesserungen der Erkenntnis von der Wichtigkeit der Unreinigkeiten zu danken sind, die bei kleinster Menge unverhältnismäßig große Wrkkg. auslösen können. An einigen Beispielen aus den verschiedenen Zweigen chemischer Wissenschaft wird die katalytische Wrkg. dargetan. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 7—9. 15/1. 1917. [24/11.\* 1916].) RÜHLE.

Olufsen, *Die chemische Industrie Schwedens*. Sie ist begründet auf dem außerordentlichen Reichtum des Landes an Holz, Eisenerzen und Wasserkraften. Die Verhältnisse werden zusammenfassend kurz besprochen. (Umschau 21. 73—75. 20/1.) RÜHLE.

A., *Über manganhaltiges Leitungswasser*. Unterss. an einem Wasserwerk in Lund führten zu folgenden Ergebnissen. Der Wasserbedarf der Stadt Lund wird durch 2 Anlagen gedeckt: durch das Källbywerk, das ein hartes (20°) Tiefenwasser liefert, und das Röglerwerk (5°), dessen W. aus dem Niederschlagswasser einer größeren Bodenfläche stammt. Das Röglerwasser wird durch offene Sandfilter filtriert. Das Källbywasser wird mittels Durchlüftung und Filtration von Fe befreit. Im Leitungsnetz wird das W. beider Anlagen gemischt. Der im Leitungsnetz auftretende Manganschlamm rührt vom Röglerwasser her, während der geringere Mn-Gehalt in dem W. von Källby bei der Durchlüftung etc. vollständig ausgeschieden wird. Die oberste Erdschicht von Rögler ist mehr oder weniger stark Mn-haltig, es kommen reichlich Knollen mit einem Mn-Gehalt bis zu 10% vor. Das Mn kommt stets in Form von unl. Verb. vor, die im Sickerwasser durch einen Reduktionsprozeß in Lsg. gebracht werden. Während des Aufenthalts des W. in dem Sammelbehälter wird das gel. Mn wieder durch die Einw. der Luft ausgefällt, der dabei gebildete leichte Schlamm folgt dem W. durch die Leitungen bis nach Lund und wird im Sandfilter abgelagert. In den Sommermonaten wird der im Filter aufgespeicherte Mn-Schlamm wieder in Lsg. gebracht durch einen biochemischen Prozeß, verursacht durch Mikroorganismen, deren Temperaturoptimum wohl sehr hoch liegt.



Wird dieses Mn-haltige W. (höchst beobachteter Mn-Gehalt 1,6 mg im Liter) im Leitungsnetz mit dem carbonatreichen Källbywasser gemischt, so fällt das Mn wieder als brauner Schlamm aus. (Journ. f. Gasbeleuchtung 60. 77—78. 10/2.)  
SCHÖNFELD.

Otto Wendel, *Untersuchungen des Elbwassers bei Magdeburg und Hamburg*. A. Magdeburger Wasser. (Vgl. Vf., Ztschr. f. angew. Ch. 29. 123; C. 1916. I. 992.) Im Jahresmittel aus Monatsdurchschnittszahlen von täglich entnommenen und untersuchten Proben ergab sich im Jahre 1916 (mg im l):

	Mittel	Höchster	Niedrigster
		Wert	
Pegelstand . . . . .	1,73	3,49	0,92
Gesamtrückstand . . . . .	317,4	406,0	198,0
Glühverlust . . . . .	45,8	62,0	30,0
Chlor . . . . .	82,7	117,0	31,9
NaCl (berechnet) . . . . .	136,3	193,0	52,6
SO <sub>4</sub> . . . . .	57,3	65,0	47,0
Ca . . . . .	41,2	49,0	33,0
Mg . . . . .	11,7	14,0	7,0
Kalkhärte . . . . .	5,76	—	—
Magnesiahärte **) . . . . .	2,70	—	—
Gesamthärte . . . . .	8,45	9,5	6,2
Sauerstoffverbrauch *) . . . . .	5,0	6,3	3,4
Keimzahl nach 2 Tagen *) . . . . .	21	72	4
Keimzahl nach 5 Tagen *) . . . . .	46	86	12

\*) Jahresmittel aus wöchentlicher Probenahme.

\*\*) Davon Carbonathärte: 1,49, bleibende Härte: 1,21.

Die Chlorgehalte sind in den Kriegsjahren 1915/16 etwas niedriger, als in den Friedensjahren 1912/13.

B. Hamburger Wasser. (Vergl. PRECHT, S. 141.) Wie Bestst. des Chlorgehaltes ergaben, ist bei dem Pegelstande des Jahres 1916 die Durchmischung des Elbewassers bei Hamburg vom linken nach dem rechten Ufer als vollkommen anzusehen; es ergaben sich aus monatlichen Probenahmen im Jahresdurchschnitte mg Cl im l links 120,9, rechts 119,3. Als Jahresmittel aus Monatsdurchschnittszahlen von wöchentlich entnommenen, gemischten und am Schlusse jedes Monats untersuchten Proben ergab sich für das Jahr 1916 (mg im l):

	Leitungswasser	Rohwasser, rechtes Ufer
Gesamtrückstand . . . . .	400,1	470,9
Glühverlust . . . . .	52,1	65,8
Chlor . . . . .	110,9	139,5
NaCl (berechnet) . . . . .	182,8	230,1
SO <sub>4</sub> . . . . .	52,7	71,7
Ca . . . . .	56,1	54,4
Mg . . . . .	12,5	15,6
Mg Carbonathärte . . . . .	1,54	1,71
Mg bleibende Härte . . . . .	1,39	1,88
Gesamthärte (deutsche Härtegrade) . . . . .	10,8	11,2.

Im Hamburger Leitungswasser ist durch das zugefügte Grundwasser der K- und Na-Gehalt gegen das Hamburger Rohwasser herabgedrückt; es betrug im Jahresdurchschnitte der Gehalt an:



	Kalium	Natrium
im Rohwasser (rechtes Ufer) {	8,3 (5,6—11,6)	77,0 (39,5—100,0)
im Leitungswasser (rechtes Ufer) {	8,1 (6,6— 9,1)	57,8 (35,2— 73,5).

Andererseits besitzt das Hamburger Leitungswasser einen höheren Salzgehalt, als das Magdeburger Leitungswasser, da die durch die Saale stark versalzten Wassermengen der linken Elbseite sich bis Magdeburg nur zum geringen Teile, bis Hamburg dagegen völlig mit der Gesamtwassermenge des Flusses vermischt haben. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 89—93. 3/4. Magdeburg. Chem. Lab. DR. HUGO SCHULZ.) RÜHLE.

A. Pusch, *Wasseruntersuchungen in Güsten, Ilberstedt, Rathmannsdorf und Neundorf*. Von 100 Brunnen aus 7 Gemeinden dieser Gegend enthielten 35 unter 250 mg Chlor im l, 42 enthielten 250—400 mg u. 23 über 400 mg. Die eingehend untersuchten 13 Proben stammen aus den vorstehend genannten Ortschaften, die 14. ist eine Probe Leopoldshaller Leitungswasser. Ihre Unters. ergab (mg in 1 l) folgende Grenzwerte für:

	1.—13. Probe	14. Probe
Abdampfrückstand . . . . .	1686,0 — 592,0	1647,5
CO <sub>2</sub> (fest gebunden) . . . . .	186,84 — 479,0	170,9
SO <sub>4</sub> . . . . .	498,0 — 1371,0	303,5
Cl . . . . .	278,2 — 871,4	533,0
Ca . . . . .	253,6 — 730,0	175,0
Mg . . . . .	54,32 — 267,0	83,5
Gesamthärte (deutsche Härtegrade) .	48,48 — 129,8	43,7
Carbonathärte (deutsche Härtegrade) .	17,41 — 44,6	15,9
CaCl <sub>2</sub> (l. in A.) . . . . .	1,035 — 13,3	—
MgCl <sub>2</sub> (l. in A.) . . . . .	22,15 — 246,2	—
Gesamthärte (l. in A.) . . . . .	6,712 — 58,13	—

Die Wässer werden sämtlich ohne Schaden als Trinkwasser benutzt. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 93—95. 3/4. Leopoldshall.) RÜHLE.

Edward Ardern, *Die Reinigung von Siewasser mit aktiviertem Schlamm* (vgl. ARDERN und LOCKETT, Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 153; C. 1916. I. 1203). Weitere Verss. mit diesem Verf. ergaben, daß, entgegen der aus den Ergebnissen der bisherigen Verss. gebildeten Ansicht, beim Vorliegen eines starken gewerblichen Abwassers der Bestand der Aktivität des Schlammes nicht von dem Stande der Nitrifikation abhängig ist. Ferner ist bei einem Abwasser, das frei von schädlichen Zufüssen geblieben ist, in der Gegend, in der sich die Verss. über einen Zeitraum von 15 Monaten erstreckten (Withington Sewage Works, Chorltoncum-Hardy, England) während des Winters eine wahrnehmbare Beeinträchtigung der Wirksamkeit nicht zu erwarten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 65—68. 31/1. 1917. [1/12.\* 1916].) RÜHLE.

Durieux, *Die Herstellung von Laboratoriumsfiltern in Frankreich*. Vf. beschreibt eingehend die technische Herst. von Filtrierpapieren sowohl der gewöhnlichen, für qualitative Analysen gebräuchlichen Arten, sowie auch der chemisch gereinigten ohne Aschengehalt für quantitative Analysen. Sein ausgesprochenes Ziel ist, die deutschen Erzeugnisse völlig zu verdrängen (vgl. Ann. des Falsifica-



tions 8. 245; C. 1916. II. 769). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 33. 42—46. Juli—Aug.—Sept. 1915.)

RÜHLE.

A. B. Helbig, *Die Umsetzung der Sulfate im Drehofen*. Es wird auf die Bedeutung der Wahl der Wärmeeinheit von 1000 Cal. und der Einführung der Molekularwärme der Verb. bei der Berechnung der Wärmevorgänge hingewiesen und die Rechnungsart an Beispielen erläutert (Näheres im Original). Ferner erläutert Vf. die *Rolle des Drehofens bei der Umsetzung der Sulfate von Ca, Ba, Sr, Mg* und zeigt, daß bei der *Darst. von Zement aus  $CaSO_4$  + Ton* eine wirtschaftliche Gewinnung von Schwefel erzielt werden kann. (Chem.-Ztg. 41. 305—7. 11/4. 325 bis 329. 18/4.)

SCHÖNFELD.

M. de Jong, *Jod aus Harn*. Vf. schlägt vor, den Harn von mit Jodverb. behandelten Patienten zur Jodgewinnung zu verwenden. (Pharmaceutisch Weekblad 54. 77—79. 27/1. A'dam.)

SCHÖNFELD.

I. Birkwood Hobsbaum und J. L. Grigioni, *Erzeugung von Natronsalpeter in Chile — in der Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft*. Vf. geben eine zusammenfassende Darst. der Entw. der Salpeterindustrie von ihren Anfängen bis zur Ggw., zeigen die Richtlinien, nach denen die Gewinnungsverf. abgeändert wurden, und die Mängel, die dadurch verursacht wurden, u. heben hervor, daß, wenn zurzeit auch die mechanische Entw. der Verfahren auf ihrem Höhepunkte angelangt sein mag, doch die ganze Gewinnungsart vergleichsweise sehr einfach bleibt. Die Analyse einiger Proben der verarbeiteten Rohstoffe (Caliche) ergab (%):

	hochwertig				minderwertig			
	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
Wasser . .	1,107	2,003	1,121	2,764	1,061	1,892	2,173	1,951
KNO <sub>3</sub> . .	—	—	—	—	0,958	—	—	—
NaNO <sub>3</sub> . .	52,960	48,700	50,250	33,687	13,270	12,4	14,034	13,160
NaCl . .	23,4	17,3	30,2	25,7	29,3	13,9	17,8	9,1
NaJO <sub>3</sub> . .	0,074	0,151	0,026	0,014	0,059	0,062	0,010	0,153
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .	2,976	6,958	1,226	—	8,220	9,075	—	6,246
MgSO <sub>4</sub> . .	1,166	2,441	0,156	—	0,885	7,041	—	3,087
CaSO <sub>4</sub> . .	2,585	2,177	3,110	3,230	4,026	3,618	5,456	3,346
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .	—	—	—	—	—	—	3,935	—
Unlösliches	15,677	20,213	13,9	34,597	42,213	51,934	56,543	62,938.

(Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 52—63. 31/1. 1917. [4/12.\* 1916.]

RÜHLE.

Emil Podszus, *Über das Schmelzen von Zirkondioxyd und die Herstellung von Geräten daraus*. Die Herst. von dauerhaften und gargebrannten Gegenständen aus reinem ZrO<sub>2</sub> bietet Schwierigkeiten, weil bei den Temp., wo die Verfestigung u. Schwindung einsetzt (von 1900° ab) starke Rissebildung auftritt. Dem kann man durch Zusätze abhelfen; diese lassen sich aber, auch wenn die Zusätze leichter flüchtig sind, meist nicht beseitigen, worunter die Feuerfestigkeit außerordentlich leidet. Gelingt es, die Zuschläge zu beseitigen, so zeigt sich wieder bei der entsprechenden Temp. die Rissebildung. Es gelang, diese Schwierigkeiten dadurch zu überwinden, daß vor dem Formprozeß das ZrO<sub>2</sub> auf sehr hohe Temp. (über 2000°) erhitzt wird. Am besten ist es, das Material zu schmelzen. Das so vorbehandelte Material läßt sich wasserfrei fest brennen. Je reiner das Oxyd ist, um so höher muß die Brenntemp. gesteigert werden. Bis zum völligen Garbrand sind 2300°



erforderlich. Um die Brenntemp. herabzusetzen, empfiehlt es sich, den vorgebrannten Körper mit  $H_3BO_3$  oder  $H_3PO_4$  zu überziehen und diese dann im Brennprozeß zu entfernen (bei  $2100^\circ$  werden diese Beimengungen restlos beseitigt). Ein bequemes Verf. zum *Schmelzen feuerfester Stoffe* besteht darin, daß ein Einschlußlichtbogen zwischen den zu schmelzenden Stoffen selbst gebildet wird, bei sublimierenden und dissoziierenden Stoffen nötigenfalls unter Verwendung äußeren Gasdruckes. Es hat sich gezeigt, daß ein *Lichtbogen* selbst bei *Thoroxyd*, Zirkonoxyd etc. auf der fl. Schmelze bestehen bleibt, trotzdem diese Stoffe bei  $2000^\circ$  in reinem Zustande noch als Isolatoren anzusehen sind. Die Methode gestattet, die schwerstschmelzbaren Stoffe, wie Thoroxyd, Zirkonoxyd und selbst *Borstickstoff* rein zu erschmelzen (Näheres im Original). Das geschmolzene  $ZrO_2$  ist, wenn es ganz rein ist, weiß. Bei geringer Reduktion oder bei Ggw. von Fe ist es gelblich. Läßt man sehr lange durch geschmolzenes  $ZrO_2$  erhebliche Strommengen gehen, so tritt Reduktion und Schwärzung ein; die B. von niederen Oxyden (vgl. RUFF, Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 386; 87. 198; C. 1914. II. 449) wurde nicht mit Sicherheit festgestellt. Die geschmolzenen Stücke sind undurchsichtig. Klare Glasflüsse wurden nicht erhalten. Trotz der Ähnlichkeit mit Quarz scheint bei  $ZrO_2$  die amorphe Struktur nach dem Schmelzen nicht vorhanden zu sein; der Bruch deutet auf krystallinische Beschaffenheit. Die Festigkeit des geschmolzenen  $ZrO_2$  übertrifft um das Vielfache die des geschm. Quarzes, das Material ist ferner sehr widerstandsfähig gegen Temperaturschwankungen. Die Härte liegt zwischen Quarz und Korund; D. 5,89; der F. wurde bei 3 Bestst. zu 2950, 2950 und  $3000^\circ$  gefunden; die Reinheit beeinflußt den F. sehr stark. Auf dem gleichen Wege läßt sich *Thoroxyd* schmelzen, bei dem wasserklare Tropfen erhalten werden können. — Das geschm.  $ZrO_2$  eignet sich vorzüglich zur Herst. von Hilfsgeräten für chemische und technische Zwecke. Nach einem im folgenden Referat beschriebenen Verf. konnten Tiegel usw. von der Feinheit der Porzellengeräte erhalten werden. Die durch Formen gewonnenen Stücke wurden in einem *Ofen* bis zu  $2300$ — $2400^\circ$  gebrannt, wodurch sie ohne Rissebildung fest und klingend wurden. Der Ofen war nach dem Prinzip eines Gebläseofens mit rotierender Flamme gebaut. Er wurde mit Luft angeblasen u. dann mit O hochgetrieben. Seine hauptsächlichsten Bestandteile waren aus geschm.  $ZrO_2$ . Mit Leuchtgas und O wurden Temp. von  $2400$ — $2500^\circ$  erreicht. Durch Anwendung von Petroleum oder Acetylen mit O etc. wird man leicht bis zu  $3000^\circ$  gelangen. Die so gewonnenen Gegenstände sind um so widerstandsfähiger, je reiner das Material ist, und je höher der Gegenstände gebrannt sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 30. 17—19. 16/1. 1917. [26/10. 1916].)

SCHÖNFELD.

Emil Podszus, *Zur Frage der Plastizität*. (I. Mitteilung.) Vf. berichtet über Vers., nichttonhaltigen Stoffen eine ähnliche Plastizität zu verleihen wie den Tonen, und sie in gleicher Weise formbar zu machen. Untersucht wurden hauptsächlich *Aluminiumoxyd*, *Thoriumdioxyd*, *Kieselsäure*, *Zirkondioxyd*, *Siliciumcarbid*, zum Teil auch *seltene Erden*. Durch Mahlen der geschm. oder gesinterten Oxyde in einer Kugelmühle mit Stahlkugeln (trockenes Mahlen ist förderlicher als Naßmahlen) konnte ein überraschend gleichmäßig feines Pulver (ca.  $1 \mu$  Teilchengröße) erzielt werden, das aber nur geringe Plastizität besaß. Auch eine Verformung im Gelzustand mißlang; ebenso Verformung eines Gemisches von Gel und Pulver. Mit Solen, die Ammoniumsalze enthielten und bis zum Wechsel der Acidität erhitzt waren, erhielt man in Gipsformen eine dünne Gelschicht, die sich leicht von den Formen loslösen ließ; aber die Verdickung der Schicht dauerte wegen der großen Menge des abzusaugenden W. zu lange. Eine günstigere Verformbarkeit zeigten Gemische von Solen mit feinem Pulver; doch verhielt sich der Formling noch ungleichmäßig (anscheinend infolge ungleichmäßiger Koagulation). Durch Vermahlen



des Gemisches von Sol u. Pulver konnten besser ablösbare MM. erhalten werden. Eine weitergehende Verbesserung wurde schließlich durch Dialyse der aus Sol und Pulver hergestellten MM. erzielt. Schon geringe Mengen einwertiger u. noch mehr mehrwertiger Elektrolyte (besonders Gips) verminderten die Plastizität und die Ablösbarkeit erheblich. Die Ursache des AblöSENS des Scherbens von der Gipsform ist in der Fällung des Sols als Gel an der Oberfläche der Form zu suchen. Bei Metallen (Wolfram) führten diese Methoden nicht zum Ziel. Etwas komplizierter, aber im Prinzip genau ebenso verhielten sich MM., in denen mehrere verschiedene Stoffe enthalten waren. Durch gleichzeitiges Vermahlen verschiedener Stoffe von verschiedener Basizität (wie  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$ ) erfolgt die Herst. von gut ablösbaren MM. leichter als bei getrenntem Vermahlen. Brauchbare MM. lassen sich ferner durch Anätzen der Pulvermassen mit SS. oder Basen erhalten. Gegen organische Kolloide (Gelatine, Stärke) verhalten sich die MM. genau ebenso wie Sole. Bei schwer durch Elektrolyte fällbaren Solen, wie Kieselsäuresol, muß die Fällungsempfindlichkeit gegen Gips durch Zusatz von Fällungsmitteln, z. B. organischer Art, erhöht werden. Während für die Ablösbarkeit des Scherbens von der Form die Ggw. eines gleichmäßig verteilten fällungsempfindlichen Sols Bedingung ist, scheint für die Plastizität die Ggw. der nicht kolloiden Teilchen erforderlich zu sein. (Kolloid-Zeitschrift 20. 65—73. Februar 1917. [28/10. 1916]. Neukölln.)  
GROSCHUFF.

G. Giorgis und G. Cenni, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung der Porzellanerde bei Einwirkung von Seewasser*. In normaler Porzellanerde befindet sich der Kalk im Verhältnis 1:3. War die Porzellanerde längere Zeit der Einw. von Seewasser ausgesetzt, so bleibt der CaO-Gehalt ziemlich konstant, der MgO-Gehalt steigt etwas infolge Austausch mit gel. Alkalien. (Annali chim. appl. 3. 168—81. Rom. Lab. f. angew. Chem d. techn. Hochschule.)  
GRIMME.

W. Harnickell und E. Durrer, *Beitrag zur Kenntnis der Hochofenschlacken*. Die physikalisch-chemische Ursache des Zerfalls der Schlacke mit mehr als 43% CaO bedarf noch der Aufklärung. Vff. teilen Verss. mit, die sie an 6 verschiedenen Schlacken auf einem Lothringer Hüttenwerk ausführten. Die untersuchten Schlacken zeigten bei schneller Abkühlung keinen Haltepunkt (hervorgerufen durch F. oder allotrope Umwandlung) und zerfielen nicht. Dagegen trat bei langsamer Abkühlung auf der Halde regelmäßig Zerfall ein. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß der Zerfall durch eine Umwandlung in andere Modifikationen, welche bei schneller Abkühlung ausbleibt, hervorgerufen wird. (Stahl u. Eisen 37. 221—23. 8/3. Diedenhofen u. Düsseldorf.)  
GROSCHUFF.

E. A. Richardson und L. T. Richardson, *Beobachtungen über die Korrosion von Eisenblech des Handels durch atmosphärische Einflüsse*. Nach einem kurzen Überblick über hierüber bereits erschienene Arbeiten besprechen Vff. eigene Verss. mit 1. Bessemer Stahl, 2. Herdstahl, 3. Holzkohleeisen, 4. und 5. reinem Eisen des Handels, 6. Cu-haltigem Eisen, 7. Cu-haltigem Stahl, 8. Cu-haltigem Bessemerstahl und 9. Cu-haltigem Herdstahl. Die Zus. dieser Proben war:

	Cu	Mn	C	P	S	Si
1.	Spur	0,300	0,01	0,087	0,054	—
2.	Spur	0,413	0,01	0,079	0,041	—
3.	0,044	0,031	0,01	0,050	0,024	0,020
4.	0,016	0,028	0,01	0,009	0,025	—
5.	0,028	0,009	0,01	0,006	0,024	—
6.	0,237	0,006	0,01	0,004	0,054	—



	Cu	Mn	C	P	S	Si
7.	0,181	0,100	0,01	0,003	0,027	—
8.	0,256	0,315	0,08	0,092	0,046	—
9.	0,268	0,387	0,01	0,052	0,024	—

Die Verss., die im allgemeinen besprochen werden, ergaben, daß Cu-haltige Stähle reinem Eisen, Stahl oder Holzkohleeisen überlegen sind. Zusatz von Cu zu reinem Eisen vermehrt dessen Widerstandskraft gegen Korrosion, aber nicht in dem Maße, wie ähnliche Zusätze zu Stahl. Holzkohleeisen und reines Eisen sind Stahl hinsichtlich ihrer Widerstandskraft gegen Korrosion überlegen. Holzkohleeisen ist in dieser Beziehung reinem Eisen sehr ähnlich. Es wird vermutet, daß Cu die Korrosion hemmt infolge gegenseitiger Einww. des Mn u. Cu aufeinander. (Chemical Engineer and Manufacturer 24. Nr. 4; Chem. News 115. 62—65. 9/2. 1917. [Sept.\* 1916.] RÜHLE.

**H. Pellet**, *Einfluß des basischen und neutralen Bleiacetats, angewendet vor oder nach der wässerigen warmen Digestion nach Pellet*. Es hat sich gezeigt, daß es für alle Fälle empfehlenswert ist, das neutrale Pb-Acetat, neutralisiert mit Essigsäure unter Verwendung des empfindlichen Papiers des Vfs., vor der Digestion in der Wärme zu verwenden. Das basische Pb-Acetat enthält noch eine gewisse Menge PbO, das unter der Einw. der Wärme die Lävulose mehr oder weniger zerstört und damit Erhöhung der Polarisation herbeiführt. Auch die Verwendung des basischen oder neutralen Pb-Acetats nach der Digestion (w. oder kalt) kann mit Fehlern verbunden sein. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 34—36. Juli-Aug.-Sept. 1915.) RÜHLE.

**T. van der Linden**, *Über die Bildung von Sulfitabscheidungen und die Mittel zur Einschränkung*. Vf. versuchte, die Ursache der B. von Sulfitabsperungen in den Pumpen, Leitungen usw. der Sulfitationsfabriken aufzuklären. Die Annahme von HAZEWINKEL, daß die Erscheinung auf eine Umsetzung von  $K_2SO_3$  mit Kalksalz zu  $CaSO_3$  und Kaliumsalz beruhe, ist unrichtig. Auch die Erklärung HARLOFFS, der die Ursache in der Umwandlung des amorphen Ca-Sulfits in das kristalline Sulfit sieht, ist unbefriedigend. Aus den Verss. der beiden Forscher ergibt sich dagegen, daß die Ursache der Inkrustation einzig und allein auf Übersättigungserscheinungen zurückgeführt werden kann. Aus den Verss. des Vfs. folgt, daß *Ca-Sulfit im Zuckerrohrsaft* sehr leicht stark übersättigte Lsgg. bildet, und daß die in k. sulfitiertem Rohstoff vorkommenden großen Ca-Sulfitmengen durch diese Erscheinung und nicht durch die Löslichkeitserhöhung unter dem Einfluß der Saftbestandteile verschuldet sind. Diese Übersättigung wird bei Temperaturerhöhung rasch aufgehoben, und zwar, weil  $CaSO_3$  bei höherer Temp. weniger l. ist als bei niedriger usw. Aus der Übersättigungskurve (s. i. Original) folgt, daß die Form und Lage der Kurve von der Art und den Eigenschaften des Zuckerrohrsaftes völlig beherrscht wird. Als Mittel zur Einschränkung der Sulfitabscheidung kommen eine Verminderung der Kalkgabe, wie auch in manchen Fällen eine Erhöhung der Kalkgabe in Betracht, ferner Sulfitation bei höherer Temp. Letztere Maßnahme wird als die rationellste angesehen. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerind. 6. 413—33. [22/2. 1916.] Pekalongan. Sep. v. Vf.) SCHÖNFELD.

**Jos. Cuřin**, *Über die M. Cuřinsche Verdünnungsmethode*. Vf. weist auf das M. Cuřinsche Verdünnungsverfahren (vergl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 38. 216) hin, das bedeutende Vorzüge vor dem des Vfs. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 197; C. 1913. I. 746) besitzt. Der Vf. teilt die erforderliche Tabelle mit und



erläutert deren Handhabung an einem Beispiel. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 41. 427—30. April. Prag.) RÜHLE.

E. Chenard, *Thermodynamik und fraktionierte Destillation*. Vf. hebt hervor, daß die Art und Weise der Dest. und Rektifikation von A., wie sie gegenwärtig üblich ist, weit davon entfernt ist, vollkommen zu sein. Vf. bespricht deshalb die einschlägigen physikalischen Gesetze und Erscheinungen und die Folgerungen, die sich daraus für die Betriebsführung u. die Konstruktion der erforderlichen Apparate ergeben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 33. 47—55. Juli-Aug.-Sept. 1915.) RÜHLE.

H. Schjerning, *Über die Eiweißsubstanzen in der Gerste, und zwar im Korn selber und während der Brauprozesse* (vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 417; C. 1914. II. 1411.) Zusammenfassende Übersicht und eingehende Beschreibung der vom Vf. angewandten Methoden. (Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 11. 45; Ztschr. f. ges. Brauwesen 39. 355—57. 4/11. 366—68. 11/11. 375—76. 18/11. 383—84. 25/11. 391—92. 2/12. 398—99. 9/12. 406—7. 16/12. 1916.) SCHÖNFELD.

G. Filaudeau, *Kleines Bier*. Unter kleinem Bier versteht man ein Bier, dessen Würze eine D. unter 2 hat. Zu seiner Herst. darf außer Gerstenmalz jedes andere Cerealiensalz neben stärkehaltigen Substanzen, Invertzucker und Glucose verarbeitet werden. Da es vorkommen kann, daß an Stelle von Malz nur das erste Waschwasser des Malzes verarbeitet wird, gibt Vf. eine Anleitung zur Berechnung des höchsten zulässigen Glucosezusatzes im Sinne des Gesetzes. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ann. des Falsifications 9. 448 bis 450. Dezember 1916. Lab. Central de la Repression des Frisides.) GRIMME.

W. Windisch, *Praktische Erfahrungen und wissenschaftliche Erkenntnisse auf dem Gebiete der Malz- und Bierbereitung während des Krieges*. Rückblick auf die in den Kriegsjahren gemachten Erfahrungen. (Wehschr. f. Brauerei 34. 1—2. 6/1. 9—10. 13/1. 17—20. 20/1. 25—29. 27/1. 33—35. 3/2. 41—44. 10/2. 49—52. 17/2. 57—60. 24/2. 65—68. 3/3. 73—78. 10/3. 81—83. 17/3. 93—96. 24/3. 101—5. 31/3. 113—17. 7/4. 121—25. 14/4. 129—34. 21/4. Vortrag auf der Oktobertagung 1916 der Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei, Berlin.) SCHÖNFELD.

Thomas Fairley und B. A. Burrell, *Bemerkung über ein in einer Wollmühle verwendetes gefährliches Öl*. Es entwickelte, als die Wolle in üblicher Weise damit behandelt wurde, eine derartige Wärme, daß zweifellos eine Entzündung eingetreten wäre, wenn der Vorgang unbeobachtet geblieben wäre. Das Öl bestand aus freien Fettsäuren mit etwa 12% neutralem Öl; es hatte entschieden fischigen Geschmack u. erwies sich auch als Fischöl infolge seines Gehaltes an unl. Bromiden von 40,1%, F. über 200°. Die Jodzahl war 138,0; sie ließ bereits erkennen, daß das Öl zu dem oben erwähnten Zweck ungeeignet sein müßte. VZ. 193,6. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 113—14. 15/2. [8/1.\*].) RÜHLE.

Franz F. Knorr, *Beitrag zur Kenntnis einiger Fette und Öle*. Indisches Poonaceöl (Pongamöl, Korungöl): Das Öl ist grüngelb, schmalzartig, schmeckt sehr bitter und riecht nach Rüböl, D.<sup>15</sup><sub>4</sub> = 0,9371; SZ. 29,8, VZ. 194,7, JZ. 94,1, Unverseifbares 4,9%. — Hederichöl. 2 Muster besaßen die Konstanten: SZ. 7,5 (16,2), VZ. 179,1 (175,0). — Javamandelöl (Canariöl): schwach gelblich, schmeckt und riecht nach süßen Mandeln; ganz neutral; opalisiert beim Schmelzen. D.<sup>15</sup><sub>4</sub> = 0,9010; VZ. 191,4, JZ. 59,6, Glycerin 10,5%. — Carvaöl, hellgelb, dem Palmkernöl ähnlich:



SZ. 36,3, VZ. 192,3, JZ. 59,0, Trockenverlust bei  $105^{\circ}$  1,1%. — *Garciniöl* (*Cay-doc-öl*), braun, dickfl.; SZ. 42,6, VZ. 191,9, JZ. 65,2. Stammt aus den Samen der *Garcinia Tonkinensis*. — *Rüllöl*, aus den Samen des Leindotters; gelbbraun, ist dem Rüböl, Rapsöl ähnlich. SZ. 7,7, VZ. 193,3, JZ. 138,0. — *Arachidölstearin*, schmalzartig: SZ. 87,1, VZ. 198,7, JZ. 96,5, E.  $19,8^{\circ}$ . — Über die Ergebnisse der Unters. von *Sojabohnenöl*, *Maisöl*, *Leinöl*, *Ricinusöl*, *Sesamöl* und verschiedener *Olivene* (Sulfuröle) (vgl. im Original.) — *Weißsenföhl*, schmeckt senfartig; SZ. 8,5, VZ. 178,01, JZ. 95,8. — *Sonnenblumenöl*. SZ. 14,7, VZ. 199,2, JZ. 125,5. — *Sheanutöl*, weiß, talgartig: SZ. 11,4, VZ. 191,7, JZ. 62,51. — *Mowrahöl*, salbenartig, gelbgrün: SZ. 12,8, VZ. 194,4, JZ. 60,11, Neutralfett 93,6%. (Seifensieder-Ztg. 44. 234—35. 28/3. Dobrowitz.)

SCHÖNFELD.

**A. C. Langmuir**, *Das Twitchellsche Verfahren und der Handel mit Glycerin*. Vf. weist auf die Vorteile hin, die das genannte Verf. im Vergleich zu den anderen Verf. der Fettspaltung für den Handel mit Glycerin besitzt, u. die darin bestehen, daß es ermöglicht, auch geringwertige Fette, wie Eingeweidefett u. a., zu verarbeiten und damit neue Quellen für die Gewinnung von Glycerin dem Handel zu erschließen (vgl. nachf. Ref.). (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 180—81. 28/2. [19/1.\*])

RÜHLE.

**Martin H. Ittner**, *Das Twitchellsche Verfahren in der Seifen- und Kerzenindustrie*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Vorteile des genannten Verf. für diese Industrien erörtert, die in der Hauptsache darin bestehen, daß das Verf. schnell und leicht hochwertige Fettsäuren und Glycerin auch aus geringwertigen Fetten zu gewinnen gestattet. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 181—82. 28/2. [19/1.\*])

RÜHLE.

**Ad. Grün und E. Ulbrich**, *Zur Kenntnis des Montanwachses. II*. (I. s. Chemische Umschau der Fett- u. Harz-Ind. 23. 57; C. 1916. II. 402.) Montanwachs lieferte nach Trennung von S. und Unverseifbarem in der l. c. beschriebenen Weise 28,7% Unverseifbares, das mit dem früher isolierten Unverseifbaren nicht völlig übereinstimmte. Die Substanz zeigte nämlich eine JZ. 18,3 und den F.  $54-55^{\circ}$ . Bei der Reduktion in amyalkoh. Lsg. mit Na wurde ein Prod. von der Hydroxylzahl 61 erhalten; das Unverseifbare, das keine Hydroxylzahl lieferte, bestand also zum größten Teil aus einem Keton. Die Trennung der ungesättigten Substanz vom Keton gelang unter Anwendung von Diäthylanilin: in der Wärme sind beide Verbbl. in Diäthylanilin, in der Kälte nur das Keton. Die ungesättigte Substanz erwies sich als eine braugelbe, opake, nach Ceresin riechende M. von Vaselinekonsistenz; F. unscharf  $28-32^{\circ}$ , JZ. 58,5 bzw. 59,3. Es liegt vielleicht ein *KW-stoff*,  $C_{27}H_{54}$  vor. Das von ungesättigter Substanz getrennte Keton war reines *Montanon*, F.  $59,8^{\circ}$  und war mit aus dem aus reiner Montansäure hergestelltem *Montanon* (F.  $59,6^{\circ}$ ) identisch. (Vgl. *EASTERFIELD, TAYLOR*, Journ. Chem. Soc. London 99. 2298; C. 1912. I. 567.) Auch die durch Reduktion der beiden Ketone hergestellten *Montanole* waren identisch (F.  $59,8^{\circ}$ ). (Chemische Umschau der Fett- u. Harz-Ind. 24. 45—48. April. Chem. Lab. *GEORG SCHICHT A.-G.* Aussig a. E.)

SCHÖNFELD.

**B. Haller**, *Die Micellartheorie Nägelis als Arbeitshypothese bei der Erforschung chemischer und physikalischer Veränderungen der Baumwollfaser, insbesondere der Färbvorgänge*. Es wurde nachgewiesen, daß die Art der Färbung von dem Zustande der Farbstoffe in Lsg. abhängig ist. Molekulardisperse oder sich diesem Zustande nähernde Zerteilung bedingt Durchdringen der Baumwollfasermembran; geringere Dispersität gestattet das Eindringen zwischen die Micellen nicht. Beide Vorgänge führten zu mehr oder weniger festen Vereinigungen der Fasersubstanz mit dem Farbstoff als disperse Phase, wobei letzterer bei Annahme des ersten



Falles im Innern der Membran auf die Oberfläche der Micellen adsorbiert ist, oder wie im zweiten Fall, wo Adsorption auf den äußeren Faserschichten erfolgt. Die beiden Vorgänge bezeichnet Vf. als *Appositions- und Intussuszeptionsfärbungen*. Beispiele für den ersten Fall sind die meisten kolloidalen Farbstoffe, *Nachtblau* usw., insbesondere Beizenfarbstoffe, wie *Alizarinrot*. Auch die substantiven Färbungen, besonders wenn unter Zusatz von Elektrolyten erzeugt, geben (nicht ganz typische) Appositionsfärbungen. *Methylenblau*, *Chrysoidin*, *Eosin*, *Anilinschwarz* vermitteln Intussuszeptionsfärbungen. — *p-Nitranilinrot* und andere Entwicklungsfarben sollten ihrer ganzen Entstehung nach zu den Intussuszeptionsfärbungen gehören. Die mkr. Unters. spricht aber sowohl für die eine wie für die andere Art der Färbung. Es gibt Farbstoffe, bezw. Färbungen, die zwischen Intussuszeption und Apposition alle möglichen Übergänge zeigen. Im allgemeinen ist aber der eine Zustand vorherrschend. — NÄGELI hat bei Erörterung seiner *Micellarhypothese* 2 Annahmen gemacht; die eine faßt den Aufbau der organisierten Substanz so auf, daß sowohl Gerüstsubstanz als auch die Bindesubstanz aus Micellen annähernd gleicher Größe gebildet werde. Die andere setzt voraus, daß die Micellen der Gerüstsubstanz größer sind als die der Bindesubstanz.

Die Unters. des Vfs. sprechen zugunsten der zweiten Annahme; bei der Unters. der *Hydro- u. der Oxycellulose* wurde gezeigt, daß der in Alkali l. Teil, die Bindesubstanz, in viel geringerer Menge vorhanden ist. Insbesondere machen die im Ultramikroskop an der Hydro- und Oxycellulose gemachten Beobachtungen die Annahme NÄGELIS sehr wahrscheinlich. Bei beiden Substanzen war nach Behandlung mit Kupferoxydammoniak ein feines Netzwerk von Teilchen und bei längerer Einw. des Reagens, deren Zerfall in Submikronen zu sehen. Diese Erscheinung ist an der unveränderten Faser nicht eindeutig zu sehen. Daß die beiden, sowohl aus Oxy- wie aus Hydrocellulose isolierten Substanzen chemisch verschieden sind, geht aus dem Unterschied im Reduktionsvermögen wie aus ihrem Verh. gegen Alkalien hervor. Auch das Verh. gegen Farbstoffe ist nicht übereinstimmend. Aus der Jodrk. folgt aber, daß diese Celluloseabkömmlinge chemisch von der Muttersubstanz nicht sehr verschieden sein können. Die *Baumwollfaser* ist demnach aus 2 Strukturelementen aufgebaut; der kleineren, gummiähnliche Anteil ist die „Bindesubstanz“, der größere, massigere, unl. Teil ist die „Gerüstsubstanz“. Aus diesen Ergebnissen lassen sich viele Erscheinungen aus der Praxis erklären, so z. B. das erhöhte Färbvermögen mercerisierter Fasern. Die Ergebnisse seiner Unters. faßt Vf. wie folgt zusammen. Die Durchdringbarkeit der Baumwollfasermembran für Beizen und Farbstoffe ist abhängig vom Dispersitätsgrad der in der Flotte enthaltenen Teilchen.  $5 \mu\mu$  ist die obere Grenze der für die Durchdringung günstigen Dispersität; Teilchen, deren Größe über  $5 \mu\mu$  sinkt, sind unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht befähigt, die Membran zu durchdringen. Bei mercerisierten Fasern sind die Membranmicellen, infolge eines stabilen Quellungszustandes, weiter voneinander entfernt, als bei unbehandelte Faser. Es kann daher Einlagerung von Teilchen niederer Dispersität als  $5 \mu\mu$  stattfinden, was zur Folge hat, daß der zur Färbung beanspruchte Anteil Farbstoff im Verhältnis zur n. Faser größer ist, die Färbung als solche daher dunkler ausfällt. Beim Aufbau der Fasermembran mittels Ausscheidungsprodd. der Protoplasmen scheinen zwei sich unter n. Verhältnissen nur wenig voneinander unterscheidende Substanzen verwendet zu werden. Erst beim Überführen der Fasersubstanz in Hydro- und Oxycellulose werden mittelst des Ultramikroskopes zwei Strukturelemente der Membran, die Gerüst- und Bindesubstanz, beobachtet. Der Vorgang der Einlagerung von Körpern in die Micellarinterstitien mit oder ohne Adsorption der die Zellwand passierenden Substanz an der Oberfläche der Membranmicellen konnte genau verfolgt werden. Die Einlagerung äußert sich durch unmittelbar meßbare Volumzunahme der Fasermembran.



Die Größe dieser Zunahme gibt ein Maß für die Menge der sich einlagernden Substanz. Es wird vorgeschlagen, Färbungen mit vorwiegend äußerer Ablagerung der färbenden Substanz als Appositionsfärbungen, solche, bei denen dieselbe die Fasermembran durchsetzt, als Intussuszeptionsfärbungen zu bezeichnen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 20. 127—45. März [15/2]. Großenhain.) SCHÖNFELD.

**E. O. Sommerhoff.** *Über die Theorie der Beizenfärberei und Gerberei.* (Vgl. Collegium 1914. 369. 499; C. 1914. II. 670. 671.) Während *Pikrinsäure* von der Haut schnell angezogen wird und dieselbe gelb färbt und gleichzeitig etwas gerbt, färbt *Chinon* die Haut sehr langsam (besser bei Belichtung) violett; diese Farbe geht allmählich in Braun über, und gleichzeitig findet Gerbung statt. Während im Falle der *Pikrinsäure* die gerbende Substanz während des Gerbens ihre Konstitution nicht verändert, findet offenbar bei der *Chinongerbung* eine Konstitutionsänderung statt. Bei der Gerberei mit natürlichem Tannin können je nach den Bedingungen beide Fälle eintreten. Bei der *Pikrinsäuregerbung* wird das Albumin der Haut erst nach dem Trocknen des mit *Pikrinsäure* behandelten Leders verändert, während bei der *Chinongerbung* der Oxydationsprozeß schon im Bade einsetzt. *Chinon* wirkt nach den Unterss. von WIELAND bei Oxydationsprozessen als typischer „Wasserstoffacceptor“ an Stelle des langsam wirkenden Sauerstoffs der Luft; auf derselben Eigenschaft beruht nach Ansicht des Vf. seine gerbende Wirkung. Der Gerbprozeß würde dann folgendermaßen verlaufen. Das *Chinon* nimmt die durch das Licht aktivierten Wasserstoffatome des W. unter B. von *Hydrochinon* auf, während das Albumin der Haut, welches entgegengesetzte elektrische Ladung besitzt, als „Sauerstoffacceptor“ wirkt. Das hierbei mitwirkende W. hat man sich als chemisch mit dem Albumin verbunden zu denken. Für diese Auffassung spricht das Auftreten der violetten Färbung, die auf B. von merichinoidem Chinydron beruht. Hiermit ist aber der Gerbprozeß nicht beendet, sondern das Violett geht in Braun über, indem durch photochemische Autoxydation *Oxychinon* entsteht, wobei der nötige Sauerstoff dem oxydierten Albumin entzogen wird. Bei der *Chinongerbung* findet also eine eigenartige Abspaltung des mit dem Albumin verbundenen W. statt. Vielleicht findet auch im Falle der viel träger wirkenden *Pikrinsäure* beim Trocknen der gefärbten Haut in geringem Maße ein analoger Vorgang statt.

Ein analoges Verhalten zeigt auch das *Pikrylchlorid*. Dasselbe wird zunächst von der Haut farblos fixiert, aber am Licht färbt sich die Haut allmählich gelb, und nach dem Trocknen zeigt sich eine etwas stärkere Gerbwirkung als bei der *Pikrinsäure*. Auf Wolle fixiert sich *Pikrylchlorid* in essigsaurer Lsg. im Dunkeln gelb, am Licht orangerot. Das *Pikrylchlorid* wird also am Licht schwach reduziert, wahrscheinlich unter B. einer Azoxyverb. Der Gerbungsprozeß mit derartigen Substanzen unterscheidet sich demnach im Prinzip nicht von einem wahren chemischen Färbungsprozeß. In beiden Fällen wird dem Albumin das chemisch gebundene Hydratationswasser entzogen, und zwar mittels einer photochemischen Wasserzers., indem Reduktion und Oxydation einander rasch folgen. Ein analoger Vorgang findet auch bei der braunen Gerbung durch Jod statt. Vf. nimmt an, daß auch bei der richtigen technischen Gerberei eine analoge Wasserzers. nach der Gleichung:  $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$  stattfindet, die gewöhnlich durch die ultravioletten Lichtstrahlen, im Dunkeln aber vielleicht auch durch die bei der mechanischen Behandlung auftretende Elektrizität und bei der Gerberei in Gruben durch Bakterienwirkung hervorgerufen wird. Nimmt man an, daß die komplexe Additionsverb. von kolloidalem Farbstoff und koaguliertem Eiweiß sich in Pseudolsg. in überschüssigem, wasserhaltigem Eiweiß befindet, so kann man beim Gerbprozeß von einer konzentrierten, beim Färbeprozeß von einer verd. Pseudolsg. sprechen. (Annali



chim. appl. 2. 12—16. 1914. Turin. Lab. für gewerbliche Chemie der Techn. Hochschule). POSNER.

Joh. Gärth, *Das Türkischrotöl in den Kriegsjahren 1914—1916*. In einem Vortrag bespricht Vf. die Eigenschaften des Türkischrotöls u. einiger Ersatzprodd. (Seifensieder-Ztg. 44. 176—78. 7/3. 199—290. 14/3.) SCHÖNFELD.

Laurenz Bock, *Über Zinkchromate und deren Bedeutung für die Farbentechnik*. Die als Farben verwendeten Zinkchromate (Zinkgelbe) des Handels sind stets mehr oder weniger basische Körper; sie lassen sich in „einfache Chromate“ und „Zinkkaliumdoppelchromate“ einteilen. Während die ersteren sich sowohl mit  $K_2CrO_4$  als auch  $Na_2CrO_4$  herstellen lassen, können Doppelchromate nur mit Kaliumsalz ( $K_2CrO_4$  oder  $K_2Cr_2O_7$ ), u. zwar sowohl aus l. Zinksalzen wie aus  $ZnO$  (mit so viel  $H_2SO_4$ , daß sich basisches Sulfat bildet) dargestellt werden. Natriumchromat gibt nur „einfache Zinkchromate“. Ammoniumdoppelchromat ist praktisch ohne Wert. Die Zus. der Zinkgelbe variiert stark je nach Herkunft, bezw. Fabrikationsweise. Sie sind als Adsorptionsverb. aufzufassen, welchen als farbgebende Substanz der gleiche chemische Stoff, nämlich  $ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2$ , zugrunde liegt. Auch das Zinkkaliumdoppelchromat ist nur als Adsorptionsverb. [ $3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot K_2Cr_2O_7$ ] aufzufassen (das  $K_2Cr_2O_7$  läßt sich durch fortgesetztes Waschen mit W. ganz entfernen). Die Farbkraft der Zinkchromate hängt in erster Linie von dem  $ZnCrO_4$ -Gehalt ab. Deckkraft und Farbkraft steigen ferner durch möglichst weitgehende kolloide Zerteilung. Die meisten Zinkgelbe des Handels enthalten  $ZnO$  als heterogenen Bestandteil, welches dann die Rolle eines Füllmittels spielt. Für die technische Verwendung der Zinkchromate ist die Kenntnis des kolloidchemischen Verhaltens derselben erforderlich. (Kolloid-Zeitschrift 20. 145—50. März. [8/1.]) GROSCHUFF.

Em. Perrot, *Der Gummilack (Stick-Lack) und seine technische Verarbeitung*. Der Gummilack ist animalischen Ursprungs, das Prod. des Insekts *Tachardia lacca*, welches in Tonkin, Laos, Siam, Birma heimisch ist. Es bevorzugt die Bäume *Schleichera trijuga*, *Ficus religiosa*, Acacienarten, *Butea frondosa*, *Ziziphus Jujuba* und *Ficus altissima* und wird geerntet im März-April und September-Oktober. Die wichtigsten Handelsmarken für Rohlack sind „lac-dye“ und „broad-lac“, nach der Verarbeitung in Indien „seed-lac“, „Schellack“, „button-lac“ und „bajoo-lac“. Vf. beschreibt eingehend das Sammeln, Waschen, Sortieren und Aufarbeiten des Lackes. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 24. 38—46. Januar.) GRIMME.

Ludwig Paul, *Über die Bildung und Verwendung der Harzseifen*. Zusammenfassende Wiedergabe der Unterss. des Vfs. über die Natur der Natronharzseifen u. der Harzsäuren, über die größtenteils bereits früher (vgl. S. 927) referiert wurde. (Seifenfabrikant 37. 137—41. 4/4. 165—68. 18/4. Straßburg i. E.) SCHÖNFELD.

G. H. Hillen, *Arbeiten über Kautschuk und Guttapercha*. Jahresbericht. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 241—44. 27/6. 253—56. 4/7. 1916.) SCHÖNFELD.

Henry P. Stevens, *Vulkanisationsversuche*. Vf. kritisiert die Verss. von EATON und GRANTHAM (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 715; C. 1916. II. 1087 und S. 288), die unter ausschließlicher Verwendung eines Gemisches von 90% Kautschuk und 10% Schwefel angestellt wurden unter der Annahme, daß die mit einem solchen Gemisch gemachten Erfahrungen auf andere Gemische übertragen werden könnten (vgl. STEVENS; Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 501). Im allgemeinen stimmt Vf. mit



EATON u. GRANTHAM überein hinsichtlich der Wrkg. der Einführung mineralischer Stoffe oder der Verminderung des S-Zusatzes, sowie der Wichtigkeit der Bleiglätte zur Herst. technischer Kautschukgemische. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 1142—43. 30/11. 1916.) RÜHLE.

Henry P. Stevens, *Die Vulkanisation von Kautschuk durch andere Mittel als Schwefel*. Veranlaßt durch verschiedene Arbeiten OSTROMYSLENSKI'S (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1885; C. 1916. I. 911) hat Vf. Vulkanisationsverss. mit *Tri-* und *Dinitrobenzol* u. mit *Benzoylperoxyd* angestellt. Mit den ersten beiden Stoffen allein gelangte Vf. nicht zu einwandfreien Ergebnissen, wohl aber, wenn zugleich Bleiglätte oder MgO verwendet wurden. Indes waren die erhaltenen Erzeugnisse hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften verhältnismäßig minderwertig; am besten, aber immer noch mit S vulkanisiertem Kautschuk sehr nachstehend, war das mit der größten angewandten Menge Trinitrobenzol (4 Tle. auf 100 Tle. Kautschuk u. 8 Tle. Bleiglätte) erhaltene Erzeugnis. Auch 1-Methyl-2,4,6-trinitrobenzol wirkt nach PORRITT (S. 288) weder vulkanisierend, noch beschleunigend auf die Vulkanisation. Die Einw. von Benzoylperoxyd dagegen, das in Form einer Paste angewandt wurde, auf Kautschuk ist nach Vf. der des S sehr ähnlich, u. beiderlei Erzeugnisse haben ähnliche Eigenschaften. Die zum vollständigen Vulkanisieren erforderliche Menge des Benzoylperoxyds ist ähnlich der des S, aber die Vulkanisierung geht bei ersterem viel schneller vor sich als bei letzterem; sie ist bei 4—6% des ersteren und 130—135° in 10—15 Minuten erreicht, während sie mit 5—6% S in dieser Zeit kaum begonnen hat und 2—3 Stdn. bis zur Vollendung braucht (vgl. Vf., S. 288). (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 107—9. 15/2. [15/1.\*])

RÜHLE.

D. Spence, *Organische Katalysatoren der Vulkanisierung*. Vf. hebt hervor, daß er bereits mehrere Monate, bevor das erste Patent (DRP. Nr. 265221) überhaupt auf Anwendung solcher Katalysatoren (Piperidin), und zwar von den Elberfelder Farbenfabriken am 16/11. 1912 genommen wurde, in der Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 10. 299; C. 1912. II. 1076 von Verss. mit zwei vulkanisierenden Mischungen berichtet, von denen die eine 1% *Piperidin* enthält. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 118—19. 15/2.)

RÜHLE.

Reclaire, *Die Industrie der ätherischen Öle in den Vereinigten Staaten*. Statistische Angaben über das Jahr 1914. (Deutsche Parfümerie-Ztg. 3. 45—46. 28/2.)

SCHÖNFELD.

O. M. Halse und Herman Dedichen, *Über das beim Sulfatcelluloseprozeß gewonnene Terpentinöl*. Vff. untersuchten 2 verschiedene Proben des bei der Fabrikation von Cellulose nach der Sulfatmethode als Nebenprod. erhältlichen rohen *Terpentinöls*. Das durch Behandeln mit alkoh. HgCl<sub>2</sub> u. Wasserdampfdest. (wobei 8% als dickfl. M. zurückblieben) gereinigte Öl war farblos und roch nach frischem Holz; im übrigen war es dem gewöhnlichen Terpentinöl ähnlich, 1 Tl. Öl wird in 5,5 Tln. A. von 90 Vol.-%, 25 Tln. A. von 80% u. 70 Tln. A. von 70 Vol.-% klar gel. Konstanten der beiden Proben (I. und II.):  $D_{15}^{15}$  I. = 0,8657, II. = 0,8641;  $n_D^{20}$  I. = 1,47151, II. = 1,47270,  $[\alpha]_D^{20}$  I. = +19,69°, II. = +21,47°. Aus den Ergebnissen der fraktionierten Dest. geht hervor, daß das Öl hauptsächlich 2 Bestandteile enthält, einen größeren vom Kp. 154—155° ( $D_{15}^{15}$  0,8630;  $n_D^{20}$  = 1,46761,  $[\alpha]_D^{20}$  = +24,49°) und einen kleineren Teil vom Kp. 167—168° ( $D_{15}^{15}$  0,8656;  $n_D^{20}$  = 1,47436,  $[\alpha]_D^{20}$  = +6,57°). Die beiden Fraktionen sind wahrscheinlich identisch mit  $\alpha$ -Pinen u. einem rechtsärehenden  $\beta$ -Pinen. Wahrscheinlich sind im Öl auch kleine Mengen *Dipenten* enthalten. Die  $\alpha$ -Pinenfraktion lieferte bei der KMnO<sub>4</sub>-Oxydation *Pinonsäure*; F. des *Semicarbazons*, C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, 203° (aus verd.



Essigsäure). — Die  $\beta$ -Pinenfraktion lieferte bei der Oxydation *Nopinsäure*, F. 123° (aus Bzl.). Bei Einw. von trockenem HCl auf die Fraktion 154—155° in der Kältemischung bildet sich  $\alpha$ -Bornylchlorid, F. 118—120°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 623—30. 21/4. [5/3.] Chem. Lab. Univ. Kristiania.) SCHÖNFELD.

S. H. Collins, *Eine tragbare Anlage zur Destillation von Holz*. Sie dient zur Aufarbeitung von Holzabfällen aller Art an Ort und Stelle, z. B. auf Rodungen, um den Boden für weitere Benutzung, z. B. Aufforsten wieder frei zu bekommen. Die Anlage wird beschrieben nach Einrichtung und Handhabung, Rentabilität und Art der gewonnenen Erzeugnisse (Holzkohle, Holzteer, roher Holzessig) und der weiteren Verarbeitung des letzteren. Auch die Unters. von Ca-Acetat wird besprochen und ein App. zur Best. der *Essigsäure* darin nach Einrichtung und Handhabung an Hand einer Abbildung beschrieben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36 68—70. 31/1. 1917. [13/12.\* 1916].) RÜHLE.

A. Héliard, *Die Bagasse als Brennstoff*. Es werden die Eignung der Bagasse, als Brennstoff zu dienen, sowie die damit zusammenhängenden Fragen besprochen. (Bulletin de la Chambre d'agriculture et des Comices agricoles de l'Île de la Réunion; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucri. et Dist. 33. 185—90. Jan.-Febr.-März 1916.) RÜHLE.

Henry E. Armstrong, *Unser Bedarf nach einer öffentlichen Aufsicht über die Brennstoffe und die Kraftierzeugung*. Vf. erörtert dringend, die vielfach zutage tretende Rückständigkeit, die in England hinsichtlich der sachgemäßen und sparsamen Gewinnung und Ausbeutung der natürlichen Kohlenschätze des Landes herrscht, warnt entschieden davor, auf diesem Wege fortzufahren, indem er besonders auf die erfolgreiche, zielbewußte, wissenschaftliche und technische Arbeit, die in Deutschland auf diesem Gebiete geleistet wird, hinweist. Er sieht die Möglichkeit, hierin in England die dringend notwendige Abhilfe zu schaffen, in der Errichtung eines obersten Kohle- und Kraftamtes, dessen erste Pflicht wäre, die Erfordernisse und Hilfsquellen des Landes festzustellen, und eine Aufsicht ins Leben zu rufen, die, indem sie die ersteren befriedigt, die letzteren in wissenschaftlichster und vorteilhaftester Weise ausnutzt. Ohne eine solche Einrichtung würde es ganz unmöglich sein, die vorhandenen Vorrechte und Interessen, die den Fortschritt hindern, zu überwinden und die ungeheueren Verluste an Geld und die noch schlimmeren Verzögerungen zu vermeiden, die eintreten, wenn Unwissenheit und Schriftgelehrte bei jedem Schritte hineinreden dürfen. Die Verhältnisse werden noch im einzelnen näher ausgeführt. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 182—88. 28/2. 1917. [11/12.\* 1916].) RÜHLE.

Henry Peile, *Nutzbarmachung der Koksofenhitze*. Vf. bespricht einige Anlagen zur Nutzbarmachung dieser Hitze und der Abgase, in letzter Linie zur Erzeugung von Elektrizität als Leucht- und Kraftquelle. (Herst. von Ferrosilicium mit 25, 50, 75 und 95% Si, Carborundum, Ferromolybdän mit über 80% Mo, Ferrochrom mit 0,5—10% Cr, Ferrowolfram und CuO.) (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 112—13. 15/2. [17/1.\*].) RÜHLE.

B. Lessing, *Ein neues Verfahren, gasige Bestandteile aus Kohlegas auszuziehen*. Das Verf. besteht darin, daß man das Gas mit einem diese Bestandteile absorbierenden Öle wäscht, dann die absorbierten KW-stoffe wieder von dem „benzolierten“ Öle trennt und das Öl von neuem verwendet. Die technische Ausführung des Verf. wird an Hand zweier Abbildungen des verwendeten App. (hergestellt von ALEXANDER WRIGHT & Co. Ltd.) beschrieben, und die einschlägigen Verhält-



nisse und Vorgänge werden erörtert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 103—7. 15/2. [15/1.\*].) RÜHLE.

D. B. Steuart, *Die Braunkohlenindustrie Deutschlands*. Vf. bespricht zusammenfassend die Braunkohlenindustrie, insbesondere die Dest. solcher Kohle bei niederen Temp., wie sie sich in den letzten 50 Jahren in Deutschland entwickelt hat. An Hand zahlreicher Abbildungen werden die verschiedenen Verf. und Anlagen nach Einrichtung und Handhabung, Betriebsergebnissen und Erzeugnissen besprochen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 167—76. 28/2. [16/1.]) RÜHLE.

Oskar Prager, *Raffinierung und Bleichung des Schuppenparaffins*. Übersichtliche Darst. der Gewinnung, Raffination und Bleichung des Schuppenparaffins. (Seifensieder-Ztg. 44. 154—55. 28/2. 200. 14/3.) SCHÖNFELD.

Harold Moore, *Die Temperaturen freiwilliger Entzündung flüssiger Brennstoffe für Verbrennungsmaschinen*. Es werden hierunter diejenigen Temp. verstanden, bei denen der Brennstoff in einer Umgebung von O oder Luft entzündet, ohne Mitwirkung eines Funkens oder örtlicher hoher Temp. Vf. berichtet über eine Reihe von Verss. zur Best. dieser Temp. bei einer größeren Anzahl verschiedener fl. Brennstoffe und beschreibt dazu an Hand einer Abbildung den von ihm zu dem Zwecke erdachten App. nach Einrichtung u. Handhabung. Der von HOLM (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 273; C. 1913. II. 101) zu gleichem Zwecke verwendete App. hat nur eine Genauigkeit von  $\pm 30^\circ$  gegeben. Vf. bestimmt die Entzündungstemp. derart, daß er den Brennstoff tropfenweise in einen mit auf die Versuchstemperatur vorgewärmtem O oder Luft gefüllten Pt-Tiegel fallen läßt; dieser ist eingelassen in einen Stahlblock, der auf die Versuchstemp. erhitzt wird. Die Ergebnisse der Verss. des Vfs. sind, daß ganz allgemein Verb. mit einfachen Molekülen höhere Entzündungspunkte besitzen, als ähnliche Verb. mit mehr komplexen Molekülen; ferner, daß die Entzündungspunkte aromatischer Verb. höher sind, als diejenigen aliphatischer Verb., u. daß ungesättigte KW-stoffe niedrigere Entzündungspunkte haben, als die entsprechenden gesättigten. Die Entzündungspunkte in Luft sind höher, als diejenigen in O. Für Petroleumergebnisse beträgt der Unterschied 100 bis  $200^\circ$ . Es liegen z. B. die Entzündungstemp. in:

	Sauerstoff	Luft
für Petrolit-Kerosin . . . . .	251,5°	432°
„ Paraffin . . . . .	253°	395°
„ Rohpetroleum (Texas) . . . . .	256°	387°
„ Toluol, 90% . . . . .	516°	—
„ Benzol, 100% . . . . .	566°	—
„ Alkohol . . . . .	395°	518°
„ Terpentin . . . . .	275°	275°
„ Äther . . . . .	190°	347°
„ Naphthalin . . . . .	402°	—

(Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 109—12. 15/2. 1917. [1/12.\* 1916.])

RÜHLE.

David Trevor Jones, *Die Zersetzung bei niederer Temperatur gebildeten Kohlenteers durch höhere Temperaturen*. Es werden die verschiedenen über die Vorgänge bei der B. des Teers aufgestellten Theorien und die gegenwärtigen Anschauungen über die B. und Beschaffenheit der Kohle (vgl. JONES u. WHEELER, Journ. Chem. Soc. London 109. 707; C. 1916. II. 1088) und Unterss. zur Erforschung ihrer Zus. besprochen. Insbesondere wird die B. und die Zers. des Kohlenteers



erörtert. Nach der bisherigen Einsicht in diese Vorgänge wird der gewöhnliche Kohlenteer bei hohen Temp. hauptsächlich durch Zers. von Teer, der vorher bei niederen Temp. entstanden war, gebildet. Dieser Vorgang besteht im wesentlichen in der Zers. der Naphthene, Paraffine und ungesättigten KW-stoffe des bei der niederen Temp. entstandenen Teers, wobei Olefine entstehen, die sich bei höheren Temp. zu aromatischen Stoffen vereinigen. Die höheren Olefine erreichen einen Höchstwert bei 550° (21,7%), einen niedrigsten Wert bei 750°, bei welcher Temp. sie verschwinden. Es fällt dies mit dem Auftreten des Naphthalins zusammen, unmittelbar vorher geht eine schnelle Zunahme in der Entw. von H. Dieser wird hauptsächlich bei mittlerer Temp. als Ergebnis der Zers. der Naphthene gebildet. Die Zunahme bei höherer Temp. muß wahrscheinlich auf die B. aromatischer Stoffe unter Ringbildung zurückgeführt werden. Phenole sind primäre Erzeugnisse der Kohlendest. Bzl. u. seine Homologen sind das Ergebnis olefinischer Kondensation. Sie sind in einigem Umfange sekundäre Erzeugnisse der Kohlendest. u. werden durch Zers. der entsprechenden Naphthene oder Dehydrogenisation durch Wärme gebildet. Acetylen ist für die B. von Kohlenteer ohne Bedeutung. (Journ. Soc. Chem. Ind. 36. 3—7. 15/1. 1917. [28/11.\* 1916.] RÜHLE.

Eduard R. Besemfelder, *Das Heizungsproblem nach dem Kriege*. Erwiderung auf die von F. SCHÄFER (Chem.-Ztg. 40. 469; C. 1916. II. 1203) geübte Kritik an den vom Vf. in dieser Frage gegebenen Anregungen. (Chem.-Ztg. 40. 701—3. 19/8. 1916. Charlottenburg.) PFLÜCKE.

Fr. Schäfer, *Das Heizungsproblem nach dem Kriege*. Entgegnung (vgl. vorstehendes Referat). (Chem.-Ztg. 40. 703. 19/8. Dessau.) PFLÜCKE.

Gwosdz, *Zum Heizungsproblem nach dem Kriege*. Vf. bekämpft die Kritik, die SCHÄFER (Chem.-Ztg. 40. 469; C. 1916. II. 1203) an den Ausführungen von UHLEMANN, BESEMFELDER und NAUMANN (Chem.-Ztg. 40. 285; C. 1916. I. 912) hierüber geübt hat (vgl. vorst. Ref.). (Chem.-Ztg. 41. 93—95. 31/1.) RÜHLE.

H. Strache, *Das Heizungsproblem nach dem Kriege*. Vf. unterwirft die Einwendungen SCHÄFERS (C. 1916. II. 1203) gegen die Ausnutzung der Gasfernleitungen für Heizungszwecke einer Kritik. (Journ. f. Gasbeleuchtung 60. 74—76. 10/2.) SCHÖNFELD.

Franz Schäfer, *Das Heizungsproblem nach dem Kriege*. Erwiderung an STRACHE. (Journ. f. Gasbeleuchtung 60. 76—77. 10/2.) SCHÖNFELD.

H. Strache, *Das Heizungsproblem nach dem Kriege*. Die Einwände SCHÄFERS werden zurückgewiesen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 60. 77. 10/2.) SCHÖNFELD.

D. Meneghini, *Die Ersatzstoffe für Benzin bei Schnellmotoren mit Innenverbrennung*. I. Zusammenfassender Bericht über Ersatzstoffe für Bzn. zum Antrieb für Explosionsmotoren (Bzl., A., Toluol, Naphthalin) einzeln und in Mischung miteinander. Bei der Auswahl kommen folgende Gesichtspunkte in Betracht: Dampftension, Vergasungstemp., Kältebeständigkeit der Mischungen, Vergasungsdauer. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Annali chim. appl. 3. 1—8. 1915. Padua. Lab. f. angew. Chemie d. techn. Hochschule.) GRIMME.

D. Meneghini, *Die Ersatzstoffe für Benzin in Explosionsmotoren*. II. *Die Vergasungsgeschwindigkeit*. (I. Mitteilung, vgl. das vorst. Ref.) Vf. berichtet über seine Unterss. über die Vergasungsgeschwindigkeit von reinem A., Bzl. und Toluol, sowie ihrer Mischungen und Handelspräparate unter besonderer Berücksichtigung



der Vergasungstemp. Betreffs des reichhaltigen Tabellenmaterials sei auf das Original verwiesen. (Annali chim. appl. 3. 235—44. 1915. Padua. Lab. f. angew. Chemie d. techn. Hochschule.) GRIMME.

**Otto Strohmayer**, *Explosion im Hochofenbetrieb*. Vf. berichtet über eine Explosion, hervorgerufen durch W., das in den Hochofen aus einer lecken Bläßform herabsickerte. Er erklärt die Explosion durch B. von  $H_2$  infolge Zers. des W. bei Berührung mit h. Eisenteilen. (Stahl u. Eisen 37. 62—63. 18/1.) GROSCHUFF.

**Max Zillgen**, *Explosionen im Hochofenbetrieb*. (Vgl. STROHMAYER, vorst. Ref.) Vf. hatte häufiger derartige Explosionen erlebt und führt sie auf die B. eines  $CO-H_2$ -Gemisches infolge Rk. des W. mit glühendem Koks zurück. Reduktion durch Fe kommt nach seiner Meinung kaum in Frage. (Stahl u. Eisen 37. 338. 5/4.) GROSCHUFF.

**J. L. B. van der Marck**, *Die Herstellung von Kollodiumwolle*. Da Deutschland die Ausfuhr von Kollodiumwolle verboten hat, versuchte Vf., durch Nitrieren von Watte das Prod. selbst herzustellen. Die Vorschrift der Holl. Pharmakopöe erwies sich als wenig geeignet und mußte durch eine andere Dosierung von  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  abgeändert werden. (Pharmaceutisch Weekblad 54. 53—57. 20/1. Nunspeet.) SCHÖNFELD.

**W. Moeller**, *Ultramikroskopische Untersuchungen über Gerbvorgänge in Gallerten*. Es wird nicht beabsichtigt, ausschließlich den technischen Gerbvorgang zu erklären, sondern es soll der Gerbvorgang im weiteren Sinne als eine allgemeine Naturerscheinung dargestellt werden. Außer der Ledergerbung gibt es noch viele andere Gerbvorgänge am lebenden und toten tierischen und pflanzlichen Körper; in vieler Hinsicht sind z. B. Adstringenzen den technisch angewandten Gerbmitteln wesensgleich. Bei diesen Gerbvorgängen handelt es sich, wie bei der Lederbereitung um kolloidchemische Vorgänge, bei denen das Gefüge der aufeinander wirkenden Körper nach den Theorien des Vfs. von ausschlaggebender Bedeutung ist. Nach Vf. besteht die Gelatine aus zweierlei Abbauprod. des Kollagens, der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Gelatine (Vf. S. 299 u. 713.) Von beiden ist nach der Theorie des Vfs. nur erstere der Gefügebildung beim Erstarren der Lsg. fähig, während letztere gefügelose M., im Quellungswasser gel., die Zwischenräume ausfüllt.

Unter dem Gerbvorgange im weiteren Sinne versteht Vf. nicht nur die Einw. vegetabilischer, mineralischer oder chemischer Gerbmittel auf Gelatine allein, d. h., auf die tierischen organisierten Kolloide, sondern auch auf die pflanzlichen Prodd., die deshalb auch wie Gelatinegallerte auf Gerbungerscheinungen geprüft werden sollen. Der Theorie der Zus. und Einw. der Gerblsgg. auf diese Stoffe liegen die früher entwickelten Anschauungen zugrunde (vgl. Vf. Collegium 1915. 353; C. 1916. I. 39.) Zur Ausführung der ultramikroskopischen Prüfung wurde eine außerordentlich dünne Schicht der anzuwendenden Gelatinelsg. auf den Objektträger gestrichen und im Augenblicke des Erstarrens hierauf die verd. Gerbstofflg. gebracht.

*I. Gerbvers. mit Gelatinegallerte unter Anwendung vegetabilischer, mineralischer und chemischer Gerbmittel.* 1. Einwirkung von Alkohol auf Gelatinegallerte. Bei Einw. absol. A. auf 5%ig. wss. Gelatinelsg. kurz vor oder im Augenblicke des Erstarrens bilden sich entweder flockige Ausfällungen, die aber fibrilläres Gefüge haben, oder nach Art der Spannungen durcheinander laufende Fibrillen oder auch ganz regelmäßig ausgebildete einzelne Fibrillen. — 2. Einwirkung von Tannin. Die entstehenden Gebilde lassen das fibrilläre Gefüge in allen möglichen Erscheinungsformen, sowie auch die Bewegungerscheinungen im Gefüge deutlich erkennen. Die entstehenden rhythmischen Gefüge stehen in engster Beziehung zu



den LIESEGANGSchen Schichtenbildungen. — 3. Die Gerbung mit Chromsalz-lösungen. Es wurde eine so weit mit NaOH neutralisierte Chromalaunlg. benutzt, daß eben noch Aufslg. des gebildeten Nd. eintrat. Neben rhythmischen Fibrillenbildungen beobachtet man in der Hauptsache netzartige Gefüge der Fibrillenstränge. — 4. Die Beobachtung der Aldehyd- und Sämischerbung der Gelatinegallerte. Verwendet wurden Formaldehyd und Fischtran, die erst nach mehreren Tagen eine Einw. zeigten, wenn die Gallertschicht zugleich der Luft ausgesetzt war. Stärker und schneller trat Gefügebildung ein, wenn dem Formaldehyd Spuren von Alkali (z. B. Sodalsg.) zugesetzt wurden, und wenn zur Gerbung vorbenutzter Tran oder besser Degras angewendet wurde. Die nach beiderlei Einw. auftretenden Gefüge waren einander sehr ähnlich, insofern die Fibrillen von außerordentlicher Feinheit und anscheinend mehrfach über- und untereinander gelagert waren. — Die eingehenden Erörterungen sind durch zahlreiche Abbildungen der ultramikroskopischen Bilder erläutert.

Die Beobachtungen zeigen, daß grundsätzlich der Gerbvorgang in der Gallerte mit dem in der Hautfaser übereinstimmt. Ein Unterschied besteht lediglich darin, daß die Hautfaserfibrillen meist gleichlaufend gerichtet sind, während sie in der Gelatinegallerte netzartig durcheinanderlaufen. Diese Netze bestehen aber aus selbständigen Fibrillen, die innerhalb der Netze beweglich sind. Außerdem haben die Fibrillen die Eigenschaft, unter Einw. gewisser Chemikalien, die dabei die Rolle des Peptisators spielen, eine spiralförmige Drehung auszuführen. Da auch A. oder NaCl solche Torsionserscheinungen in der Fibrille hervorrufen, scheinen diese auf Wasserentziehung in der Micelle (vgl. Vf. Collegium 1916. 16; C. 1916. II. 855) zu beruhen. (Kolloid-Zeitschrift 19. 205—13. Nov. [28/8.] 1916. Hamburg.) RÜHLE.

Pietro Falciola, *Über das Gerbvermögen des Triacetins*. Die vom Vf. mit reinem Triacetin, seinen Lsgg. und Emulsionen mit W. und A. angestellten Gerbvverss. ergaben die gute Verwendbarkeit derselben in der Weißgerberei vor allem in Mischungen mit anderen Gerbstoffen. (Annali chim. appl. 3. 32—36. 1915. Neapel. Chem. technolog. Lab. d. techn. Hochschule.) GRIMME.

Peter Pooth, *Gerbstoffersatzmittel und künstliche Gerbstoffe*. Es werden kurz die Eigenschaften der echten Gerbstoffe, sowie der Gerbstoffersatzmittel, sowie ihre Wrkg. beim Gerbprozeß besprochen. Gerbstoffersatzmittel dürften nach Ansicht des Vf. die Stoffe, die den Gerbprozeß nur zum Teil bewirken, genannt werden. Im besonderen werden angeführt das Gerben mit Sulfitcellulosenablauge, Neradol, Formaldehyd, letzteres im Verein mit einer wss. Suspension von Naphtholen u. mit Eisensalzen (Umschau 1916. 526—28. 1/7. 1916.) PFLÜCKE.

Henry Richardson Procter und John Arthur Wilson, *Theorie der pflanzlichen Gerbung*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 109. 307; C. 1916. II. 401.) Die Vereinigung von Gerbstoff u. Hautfaser, sowie der Einfluß von Säuren u. Neutralsalzen auf den Gerbvorgang lassen sich durch die Existenz eines elektrischen Potentials (Membranpotential) erklären. Die für verschiedene Konzentrationen abgeleiteten Gleichungen gelten auch für das Färben. (Journ. Chem. Soc. London 109. 1327—31. Dez. [25/10.] 1916. Leeds. Univ. Procter Unters.-Lab.) PRANZ.

J. F. Sacher, *Bleichen von Korken*. Vf. berichtet über die Bleichung von Korken mit Chlorkalk und anderen Bleichmitteln. (Deutsche Parfümerie-Ztg. 2. 350—51. 28/12. 1916. Düsseldorf.) SCHÖNFELD.



Tillmans, J. 1137.	Verda, A. 1126.	Weil, E. 1128.	Wilson, J. A. 1174.
T6th, J. 1126.	Viehöver, A. 1110.	Weilenmann, M. 1105.	Windisch, W. 1104.
Tschugajew, L.A. 1065.	Vogel, R. 1063.	Weise, G. L. 1051.	Winkler, L. W. 1138.
Tuinzing, R. W. 1141.	Voigt, W. 1134.	Weltmann, O. 1129.	Wolff, H. 1140.
Ubrich, E. 1165.	Vuadart, L. 1141. 1156.	Wendel, O. 1158.	Wolfsgruber, R. 1128.
Unger, R. 1119.	Wagner, A. 1051.	Weston, P. G. 1153.	Wright, F. E. 1077.
Urban, J. 1109.	1052. 1053.	Wibaut, J. P. 1085.	Zillgen, M. 1173.
Utz, 1123.	Weber, F. 1107.	Wiegner, G. 1056.	Zsigmondy, R. 1050.
Vegard, L. 1049.	Weigmann 1123.	Wiemyer, H. C. 1118.	Zwicker, J. J. L. 1072.

## Patent-Anmeldungen.

(Die Daten am Schluß der Patente sind die Tage der Anmeldung, die Daten der Überschriften die Tage der Veröffentlichung im Reichsanzeiger.)

24. Mai 1917.

- Klasse:**
- 6b, 16. N. 15962. | Weissreiches Bier, Verfahren zur Herstellung von —. Nathan-Institut A.-G., Schweiz. 11/9. 1915.
- 10b, 8. St. 20900. | Brikette, Verfahren zur Herstellung von — aus Kohle o. dgl. unter Verwendung von Pech oder anderen Stoffen, welche einen die Gesundheit der Arbeiter schädigenden Staub entwickeln können, als Bindemittel. Dr. Fritz Stechele, Taucha b. Leipzig. 13/4. 1916.
- 121, 26. N. 16243. | Konzentrierte Salpetersäure, Verfahren zur Überführung nitroser Gase in —. Norsk Hydro Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Kristiania. 6/5. 1916.
- 121, 88. D. 32977. | Titan-Sauerstoff-Verbindungen, Verfahren zur Gewinnung von —. Det Norske Aktieselskab for elektrokemisk Industri, Norsk Industri-Hypotekbank, Kristiania. 25/10. 1916.
- 121, 9. S. 45 820. | Halogenalkalien, Vorrichtung zur Elektrolyse von — nach Patent 274 964; Zus. z. Pat. 274 964. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Siemensstadt b. Berlin. 29/9. 1916.
- 13b, 13. Q. 953. | Hochprozentige Phosphatschlacke, Verfahren zur Erzeugung — von hoher Ziträrlöslichkeit bei der Stahlgewinnung im basischen Herdofen. B. Quelling, Saarbrücken. 14/4. 1915.
- 23a, 1. Sch. 49065. | Dunkle Seifen, Verfahren zum Bleichen von —, insbesondere solchen aus Abfallfettsäuren. Dr. Walther Schrauth, Berlin-Halensee. 16/9. 1915.
- 23f, 2. R. 42459. | Seifenpulvermasse und Bleichsoda, Verfahren zur Herstellung von — in Stückform. C. E. Rost & Co., Dresden. 18/10. 1915.
- 301, 3. E. 22033. | Kresole, Verfahren zur Steigerung der Löslichkeit von — u. dgl. in eingehdeter Sulfizellstofflauge. L. Elkan Erben G. m. b. H., Charlottenburg. 6/12. 1916.
- 341, 11. R. 41715. | Nahrungsmittel, Einrichtungen zum Erwärmen, Rösten und Warmhalten von —, chemischen Stoffen u. dgl.; Zus. z. Pat. 298 610. Wilhelm Rothe, Zehlendorf b. Berlin. 16/2. 1915.
- 39b, 1. R. 40852. | Kautschukfabrikate, Verfahren zur Verhinderung des vorzeitigen Verderbens von —. Revere Rubber Company, Providence, Staat Rhode Island, V. St. A. 16/6. 1914.
- 40a, 22. N. 16682. | Edelmetalle, Verfahren zur Gewinnung von — aus Meerwasser. Dr. Emil Baur, Zürich u. Dr. Oskar Nagel, Lussingrande. 18/1. 1917.
- 49f, 15. A. 27996. | Aluminium, Verfahren zum Schweißen von —. Aktiengesellschaft Brown, Boveri & Cie, Mannheim-Käfertal. 12/4. 1916.
- 5a, 1. E. 21163. | Heller Holzstoff, Verfahren zur Herstellung — durch Kochen des Holzes vor dem Zerfasern im geschlossenen Gefäß bei über 100°C. Leopold Enge, Niederschreibshau i. Riesengeb. 18/7. 1915.
- 5c, 2. M. 60528 und 55c, 2. M. 60835. | Leimen von Papier, Verfahren zur Herstellung eines Mittels zum — im Holländer unter Verwendung von Sulfizellstofflauge. Zus. z. Anm. M. 60 240. Georg Muth, München. 9/11. 1916 u. 20/12. 1916.

29. Mai 1917.

- Klasse:**
- 7b, 20. R. 41167. | Metallrohre, Verfahren zur Herstellung von — von gleicher Festigkeit, insbesondere zur Verwendung an Flugzeugen, deren tropfenförmiger Rohrquerschnitt in der Mitte in einer oder in beiden Hauptrichtungen größer ist als an den Enden. Rumpfer-Werke, G. m. b. H., Berlin-Johannisthal. 29/7. 1914.
- 8b, 23. B. 78089. | Florgewebe, Verfahren zur Erzeugung von tierfellähnlichen Mustern auf — (Wollplüsch). Felix Behnisch, Luckenwalde u. Alfred Wolff, Berlin. 21/7. 1914.
- 12d, 11. O. 9716. | Entfärbungskohle, Verfahren u. Einrichtung zur Herstellung von — durch Behandlung glühender Holzkohle mit Wasserdampf. Raphael v. Ostrejko, Krakau. 9/5. 1915.
- 121, 10. R. 44043. | Flußsäure und Kieselflußsäure, Verfahren zur Darstellung von — bzw. ihren Salzen. Rütgerswerke-Akt.-Ges., Berlin. 16/12. 1916.
- 13k, 5. B. 74563. | Ammoniakbeutel, Verfahren zur Erhöhung der — bei dem Betrieb von Gas-erzeugern. Dr. Bambach & Co., Chemische Ges. m. b. H., Cöln a. Rh. 5/11. 1915.
- 12q, 5. M. 58795 u. 12q, 5. M. 60886. | Tertiäre Amine, Verfahren zur Herstellung von —. Dipl.-Ing. Oskar Matter, Cöln a. Rh. 18/11. 1915. Zus. z. Anm. M. 58795. 31/8. 1916.
- 12q, 14. K. 63055. | Ester der Phenoxyessigsäure, Verfahren zur Darstellung von — oder deren kernalkylierten Derivate. Dr. Jacob Kessler, Elberfeld. 23/9. 1916.
- 12q, 22. B. 78929. | Kondensationsprodukte aus aromatischen Oxysulfosäuren, Verfahren zur Darstellung von —. Zus. z. Anm. R. 39 843. Badische Anilin- u. Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. 30/1. 1915.
- 17g, 2. G. 44223 und 17g, 2. G. 44418. | Gasgemische, Verfahren zur Zerlegung von —. Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.-G., Hüllriegelskreuth b. München u. Dr. Franz Pollitzer, München. 21/7. 1916. Zus. z. Anm. G. 44 223. 9/9. 1916.
- 22a, 2. G. 43074 u. 22a, 5. G. 44132. | Substantive o-Ozaryofarbstoffe, Verfahren zur Darstellung von —. Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz. 16/7. 1915. Zus. z. Anm. G. 43 074. 16/7. 1915.
- 22b, 3. C. 25908 und 22b, 3. C. 26399. | Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe, Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen —. Chemische Fabrik Grishelm-Elektron, Frankfurt a. M. 6/10. 1914. Zus. z. Anm. C. 25 308. 21/12. 1914.
- 22b, 3. C. 26160. | Küpenfarbstoff der Anthracenreihe, Verfahren zur Darstellung eines gold-orangefarbenen —. Chemische Fabrik Grishelm-Elektron, Frankfurt a. M. 5/6. 1915.
- 22b, 13. F. 40521. | Säurefarbstoffe der Triarylmethanreihe, Verfahren zur Darstellung von blauen —; Zus. z. Anm. F. 40 883. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. 18/1. 1916.



**Klasse:**  
 26g, 11. P. 34849. Ölgas, Apparat zur Erzeugung von — unter gleichzeitiger Gewinnung von Benzin. Philipp Porges u. Dr. Hugo Strache, Wien. 24/5. 1916.  
 37e, 1. R. 41440. Betonbauten, Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von —. Gobr. Rank, Bauunternehmung, München. 19/11. 1914.  
 39b, 8. R. 41165. Kondensationsprodukte aus Phenolen, Aldehyden und Fett- bzw. Ölstoffen. Will Reeser, Berlin. 29/7. 14.  
 40b, 1. M. 58490. Zinklegierung. Metallwerk „Montania“, Duisburg-Hochfeld. 9/9. 1915.  
 49f, 13. P. 34660. Stahl und Eisen, Verfahren zum Schweißen von —. Chemisches Werk

**Klasse:**  
 „Empedus“ Stein & Wolff vorm. Heinr. Postler & Co., Laubogast-Dresden. 8/3. 1916.  
 75c, 5. A. 28537. Rostsichere Überzüge, Verfahren zur Herstellung —. Allgemeine Deutsche Aluminium-Kochgeschirrfabrik Guido Gnüchel, Lauter i. S. 15/3. 16.  
 76c, 29. T. 21079. Vorgarn aus Papierstoff, Vorrichtung zur Herstellung von — durch Nitseln der auf einem Sieb gebildeten Faserstreifen; Zus. z. Pat. 294180. Türk-Gesellschaft m. b. H., Hamburg. 16/10. 1916.  
 80b, 25. R. 44214. Lederbitumen, Verfahren zur Herstellung von —; Zus. z. Pat. 294050. Wilhelm Reiner, Berlin-Tempelhof. 10/2. 1917.

# Quillajarinde

viereckig, unextrahiert, kleine Partien, bietet an

[292]

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX **S. Bätje, Hamburg 35 I.** XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

R. FRIEDLÄNDER & SOHN in BERLIN NW. 6, Karlstr. II.

## Die Bearbeitung des Glases auf dem Blasetische.

Ein Handbuch für Studierende,  
 welche sich mit wissenschaftlichen Versuchen beschäftigen.

Von

**D. Djakonow und W. Lermantoff,**

Laboranten der Universität in St.-Petersburg.

Zweite Auflage, durchgesehen von E. K. Schneider.

XV und 196 Seiten mit 34 Abbildungen.

Preis brosch. 6 Mark, in Leinenband 7 Mark.

Inhalt: Vorwort. Lebensabriß D. Djakonows. — Einleitung. — Die Instrumente des Glasbläfers. — Das Material zu den Glasblasearbeiten. — Die verschiedenen Handgriffe bei der Arbeit. — Die Anfertigung ganzer Apparate. . . Einige Hilfsarbeiten. — Die Anfertigung und Justierung von Thermometern.

Ein auf praktischen Erfahrungen aufgebautes, in der vorliegenden 2. Auflage stark erweitertes Hand- und Lehrbuch, das dem Studierenden ermöglicht, die bei chemischen und physikalischen Experimenten erforderlichen Glasapparate selbst herzustellen.

## Abel's Untersuchungen über Schiessbaumwolle.

(Researches on Gun-cotton.)

Nach den Originalabhandlungen in den Philosophical Transactions of the Royal Society of London  
 in deutscher Bearbeitung von

**Dr. Bernhard Pleus,**

Chemiker am Militärversuchsamt.

Abteilung I: Über die Fabrikation und die Zusammensetzung  
 der Schießbaumwolle.

64 Seiten groß Oktav. 1907. — Preis 2 Mark.

Abteilung II: Über die Beständigkeit der Schießbaumwolle

128 Seiten groß Oktav. 1907. — Preis 4 Mark.