

Chemisches Zentralblatt.

1916 Band I.

Nr. 9.

1. März.

Apparate.

F. Alex. Mc Dermott, *Wechselstromthermoregulatoren*. (Vgl. DAVIS, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1520; C. 1915. II. 573.) Prioritätsreklamation. Der Regulator des Vfs. bietet vor demjenigen von DAVIS außerdem den Vorteil einer niedrigen Unterbrechungsspannung. (Journ. Amer. Chem. Soc. 37. 2381—82. Okt. 1915. Mellon Institute. University of Pittsburg.) BYK.

John Stanley Morgan, *Eine Zirkulationspumpe für das Laboratorium*. Um größere App. mittels eines Wasserstromes auf konstanter Temp. zu erhalten, hebt man das W. aus dem Thermostaten mittels eines durch eine Wasserstrahlpumpe betriebenen Lufthebers in einen Behälter, von dem aus es durch das Mantelgefäß zum Thermostaten zurückfließt. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1710—11. Nov. [3/11.] 1915. Manchester. Univ.) FRANZ.

T. B. Aldrich, *Ein wirksamer Apparat zum Eindampfen wässriger Extrakte mit Hilfe eines Luftstromes*. Der durch 2 Abbildungen erläuterte App. besteht in der Hauptsache aus einem Motor, einem Gasbrenner und zwei eisernen, U-förmig gebogenen Rohren, deren eines das andere umschließt. Das äußere dient zum Überleiten erhitster Luft; durch das innere hindurch wird Luft mittels des Motors über den einzudampfenden Extrakt geblasen. (Journ. of Biol. Chem. 23. 255—59. November 1915. Detroit. Lab. von PARKE, DAVIS & Co.) HENLE.

Paul Verbeek, *Ein neuer „Heißluft“-Teclubrenner*. Bei dem Brenner (vgl. Abbildung im Original) wird die kurz unterhalb der Mündung eintretende Luft durch die strahlende Wärme der Flamme und der über der Flamme erhitzten Gegenstände vorgewärmt. Die Luft wird außerdem auf ihrem Wege bis zur Gasdüse vorgewärmt. Die Flamme entwickelt deshalb größere Hitze. Verss. ergaben eine Gasersparnis bis zu 7,5%. Bei Benutzung einer Einsatzhülse besitzt der Durchmesser des Brennerrohres die übliche Größe. Bei Entfernung der Hülse resultiert eine kürzere und dickere Flamme, die sich insbesondere zum Erhitzen von viel Substanz enthaltenden Tiegeln eignet. Der Brenner kann durch GEORG DOBERT, Breslau, Selenkestraße 21, bezogen werden. (Chem.-Ztg. 39. 948. 11/12. 1915.) SCHÖNFELD.

Donald D. van Slyke, *Die Mikromethode der gasometrischen Bestimmung von aliphatischem Aminostickstoff*. Beschreibung einer zur Ausführung der Methode (Journ. of Biol. Chem. 16. 121; C. 1914. I. 684) geeigneten Gasbürette. (Journ. of Biol. Chem. 23. 407—9. November 1915. ROCKEFELLER Institute.) HENLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Duncan A. Mac Innes, *Flüssigkeitspotentiale*. (Vgl. MAC INNES u. PARKER, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 1445; C. 1915. II. 645.) Vf. zeigt, daß die EMK. der Grenzschicht zweier Lsgg. verschiedener Konzentration sich durch die Formeln darstellen läßt: $E_L = E(2n_c - 1)/2$ u. $E_L = E_i(1 - \frac{1}{2}n_c)$; hier bedeutet E_L die gesuchte EMK. einer aus den beiden Lsgg. gebildeten Konzentrationszelle ohne Überführung, E_i die betreffende EMK. mit Überführung, n_c die Überführungszahl des Kations. Vf. weist die Gültigkeit der Formeln für die vorliegenden Messungen von Flüssigkeitspotentialen nach. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2301—7. Okt. [2/6.] 1915. Lab. f. physikal. Chemie an der Univ. von Illinois, Urbana.) BYK.

Edward D. Campbell, *Kann man die Dissoziationstheorie auf feste Lösungen in Stahlsorten anwenden?* Vf. hat R. Atkinson veranlaßt, die Beziehung zwischen dem Gehalt an Carbiden in Stahl und seinem spezifischen Widerstand zu untersuchen. Der benutzte Stahl enthielt 0,35% C, 0,08% Mn, 0,009% P, 0,024% S, 0,18% Si. Barren hiervon, die 15 cm Länge bei einem Querschnitt von 6 qmm hatten, wurden in einem elektrischen Ofen unter sorgfältiger Vermeidung der Oxydation auf 892° erhitzt und dann auf 4° abgeschreckt. Hierauf wurde der spezifische Widerstand und zugleich an einer Probe der Gehalt an Carbiden colorimetrisch bestimmt. Dies wurde wiederholt, nachdem der Stahlbarren neuerdings auf Temp. zwischen 100 u. 800° erhitzt worden war. Der Widerstand und der Gehalt an Carbid erwiesen sich einander proportional. Dies deutet Vf. durch eine elektrolytische Dissoziation des Carbids als gelöste Substanz. Er geht auf die Besonderheiten ein, die ein gut leitendes Lösungsmittel, wie Fe, im Gegensatz zu W. bei der elektrolytischen Dissoziation zeigen dürfte. Die Ionen werden hier nicht, wie in einem Dielektricum wie W. ihre Ladungen dauernd bewahren, sondern die zugeführte elektrische Energie in JOULEsche Wärme verwandeln. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2039—46. Sept. [19/6.] 1915. Ann Arbor, Michigan.) BYK.

E. D. Campbell, *Kann man die Dissoziationstheorie auf feste Lösungen in Stahlsorten anwenden? Berichtigung*. Die Korrekturen bei der Berechnung der spezifischen Widerstände der Stahlsorten sind irrtümlicherweise mit falschem Vorzeichen genommen worden. Infolgedessen muß von den früher für diese angegebenen Werten 0,42—0,48 Mikroohm abgezogen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2522. November 1915. Ann Arbor, Michigan.) BYK.

J. Carvallo, *Experimentelle Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit einiger reiner Flüssigkeiten*. Die scheinbare Leitfähigkeit einer sorgfältig gereinigten Flüssigkeitssäule ändert sich fast immer, wenn sie ziemlich lange von einem konstanten Strom durchflossen wird. Diese Veränderung kann bei einer u. derselben Fl. je nach der Herstellungsweise in einer Vergrößerung oder einer Verminderung bestehen. Vf. hat stets Verminderung beobachtet bei \dot{A} ., gesättigten KW-stoffen, NH_3 , bald Verminderung, bald Vergrößerung bei SO_2 u. Aceton, eine Vergrößerung bei A., keine Wrkg. bei Methylalkohol.

Diese Veränderungen der Leitfähigkeit schreibt Vf. elektrochemischen Überführungen oder Umwandlungen zu. Ein andauernder elektrischer Strom kann gewöhnlich nicht durch Elektrolyse die Verunreinigungen einer Fl. ganz beseitigen, wie es bei den Ionen eines im elektrischen Felde befindlichen Gases geschehen würde. Immerhin können manche Verunreinigungen, z. B. die Prodd. der Rk.

$3\text{SO}_2 = \text{S} + 2\text{SO}_3$, durch eine elektrische Reinigung entfernt werden. Aber in diesem Falle muß das zur Reinigung dienende elektrische Feld oberhalb einer bestimmten Grenze liegen, wenn die Reinigung vollkommen sein soll. Das kritische Feld scheint bei diesen Verss. nahezu 10000 Volt zu betragen. Die Grenzen für eine u. dieselbe Fl. hängen hauptsächlich von ihrer Herstellungsweise ab, und die Grenzen der scheinbaren spezifischen Leitfähigkeiten sind um so undeutlicher, je mehr es sich um eine Fl. mit schwächerer Ionisierungskraft handelt. Ist die elektrische Reinigung nicht vollkommen, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der elektrischen Beseitigung der Verunreinigungen und den Erscheinungen der Diffusion und Konvektion her. Jedes Gleichgewicht wird durch die zwischen den Elektroden herrschende Spannung bestimmt und äußert sich durch einen von der Zeit unabhängigen Grenzstrom.

Entgegen WARBURGS Anschauung bildet die Tatsache, daß die scheinbare spezifische Grenzleitfähigkeit unabhängig vom Felde ist, kein Kriterium für vollkommene Reinheit. Das läßt sich an zweifellos unreinen Fll. nachweisen, wie gesättigten KW-stoffen, Ä., Aceton. Das ähnliche Verhalten von SO_2 , NH_3 , Ä. und den gesättigten KW-stoffen läßt vermuten, daß diese Fll. keine nennenswerte eigene Leitfähigkeit haben. Trotzdem und wahrscheinlich wegen des hohen Ionisationsvermögens dieser Fll. gelang es Vf. nicht, ihre Leitfähigkeit unterhalb folgender Werte zu bringen:

<i>Schwefligsäureanhydrid</i>	$1,8 \cdot 10^{-11}$	bei $+15^\circ$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	bei 0° (WALDEN)
<i>Ammoniak</i>	$3,8 \cdot 10^{-10}$	bei $+15^\circ$		
	$4,9 \cdot 10^{-10}$	bei -80°	$1,33 \cdot 10^{-7}$	bei -79° (FRENZEL)
<i>Äthyläther</i>	$7,6 \cdot 10^{-18}$	bei $+16^\circ$	$1,47 \cdot 10^{-13}$	(Zimmertemp.)
			$2,4 \cdot 10^{-13}$	(Zimmert.) (SCHRÖDER).

Ein Vorhandensein einer eigenen Leitfähigkeit bei Aceton, A. und Methylalkohol kann weder behauptet, noch bestritten werden. Immerhin läßt sich behaupten, daß diese Größe, falls sie existieren sollte, unterhalb folgender Werte liegt:

<i>Aceton</i>	$1,2 \cdot 10^{-10}$	bei 15°	$9,8 \cdot 10^{-10}$	(REICH)
<i>Äthylalkohol</i>	$0,9 \cdot 10^{-8}$	bei 17°	$6,6 \cdot 10^{-8}$	bei 18° (WÖLLMER)
<i>Methylalkohol</i>	$8,0 \cdot 10^{-7}$	bei 17°	$10,0 \cdot 10^{-7}$	bei 18° (WÖLLMER)
<i>Cyanwasserstoffsäure</i>	$1,1 \cdot 10^{-7}$	bei 0°	$52 \cdot 10^{-7}$	bei 0° (CENTNERSZWER).

SO_2 zersetzt sich unter Einw. des Lichtes in fl. wie in gasförmigem Zustande nach der Gleichung: $3\text{SO}_2 = \text{S} + 2\text{SO}_3$. Das Licht wirkt durch seine ultravioletten Strahlen, und die Reaktionsprodd., die bei Überschuß von SO_2 in Lsg. bleiben, vergrößern die Leitfähigkeit der Fl. Die Lsgg. von S und SO_3 in SO_2 weisen photoelektrische Eigenschaften auf, die sich durch keine chemische Rk. erklären lassen, und für die Vf. auch keine Erklärung finden konnte. Die photoelektrische Empfindlichkeit dieser Lsgg. äußert sich erst, wenn die Fl. längere Zeit von einem konstanten Strom durchflossen wird, u. verschwindet sofort nach Unterbrechung des Stromes. Die Leitfähigkeit nimmt stets sehr schnell ab, sowie die von der Fl. aufgenommene Lichtmenge wächst, und wächst stets etwas langsamer, wenn sich diese vermindert. Diese Erscheinung wird durch eine Einw. des Lichtes auf die Substanz der Fl. hervorgerufen, und zwar nur durch die ultravioletten Strahlen. Vf. führt einige Beispiele an, die zeigen, wie die photoelektrische Empfindlichkeit sich mit den jeweiligen Bedingungen ändert. (Ann. Phys. [9] 2. 185—225. September 1914.)

BYK.

Harry Shipley Fry, *Die Elektronenauffassung positiver und negativer Valenzen*. Vgl. BRUNEL, Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 709; C. 1915. I. 1359.) Vf. ver-

teidigt die Elektronenauffassung der Valenzen gegen die Einwände von BRUNEL. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2368—73. Oktober. [17/6.] 1915. Cincinnati. Ohio.)

BYK.

A. Imhof, *Über eine mathematische Beziehung zwischen Verflüssigungstemperaturen und Absorptionskoeffizienten der Gase*. Die Mehrzahl der Gase, welche dem HENRYschen Gesetz folgen, erfüllen auch die Gesetzmäßigkeit, daß ihre Verflüssigungstemp., die Temp. -100° als Nullpunkt betrachtet, dem Logarithmus des Absorptionskoeffizienten bei 0° und 760 mm Hg-Druck annähernd proportional ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 91. 124—28. 11/1. [5/11.] 1915. Zürich.)

BYK.

E. Salles, *Untersuchungen über ionisierte Gase*. Vf. führt die Resultate verschiedener Forscher die Diffusion der Ionen betreffend an. Er selbst hat diese Unterss. weiter verfolgt und dazu neue Methoden ersonnen, insbesondere hat er einen App. zusammengestellt, mit dem man bei höheren Drucken als Atmosphärendruck arbeiten kann. Ferner versuchte er eine größere Genauigkeit der Messungen zu erzielen. Zunächst untersuchte er, ob die Natur der Scheidewand einen Einfluß auf die Diffusion der Ionen ausübe. Die Messungen, die er mit den drei Metallen: *Stahl*, *Neusilber*, *Messing* vornahm, bestätigten das Ergebnis, das er mit einem einfacheren App., der mit Zinn- u. Stahlrohren versehen war, erhalten hatte, nämlich, daß die Natur der Scheidewand ohne Einfluß auf den Wert des Diffusionskoeffizienten bleibt. Die Diffusionskoeffizienten der Ionen sind bei Atmosphärendruck in Luft, CO_2 , O_2 , N_2 , gemessen worden. Der Diffusionskoeffizient der Ionen in Luft und N_2 , wurde außerdem bei höheren Drucken als Atmosphärendruck gemessen. Ferner ist das genaue Verhältnis $\frac{k}{D}$ der Beweglichkeit zum Diffusionskoeffizienten untersucht worden u. dabei ein von LANGEVIN vorgeschlagenes Verf. ausgeführt worden, nämlich die Best. dieses Verhältnisses unter Zugrundelegung von Sättigungskurven. Aus den Ergebnissen läßt sich schließen, daß, wenn die Ionisation durch γ -Strahlen hervorgerufen wird, keine Ionen mit mehrfacher Ladung vorhanden sind. (Ann. Phys. [9] 2. 273—76. Oktober 1914.)

BYK.

Zur Bestimmung der Gasdichte. Sammelreferat über *Gasdichtemesser*. (Stahl u. Eisen 35. 1250—55. 9/12. 1915.)

GROSCHUFF.

Marcel Boll, *Untersuchungen über die photochemische Entwicklung der Elektrolyte*. Vf. gibt eine sehr empfindliche elektrometrische Meßmethode für die Leitfähigkeit der Elektrolyte an, mittels derer man leicht reagierende Massen von der Größenordnung 10^{-8} mg nachweisen und jede Art chemischer Rkk.: wie Hydrolysen, durch Katalysatoren beschleunigte oder durch eine äußere Energiezufuhr vorsichgehende, verfolgen kann. Ein Vorversuch über die Wirkung der totalen Strahlung auf Lsgg. von *Platinchlorwasserstoffsäuren* lehrte, daß diese photochemische Rk. bimolekular verläuft, was der Hypothese von LUTHER widerspricht und mit der von NERNST aufgestellten Theorie übereinstimmt. Es wird gezeigt, daß die Geschwindigkeit dieser Rk. der einfallenden monochromatischen Strahlung proportional ist. Daher läßt sich diese Rk. als Grundlage für ein chemisches Aktinometer verwerten, dessen Angaben von der vorgenommenen Rk. vollständig unabhängig sind, und das man für einen großen Bereich des Spektrums vom Gelb bis zum äußersten Ultraviolett benutzen kann. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der absorbierten Strahlung gemäß einer Formel ab, die GROS aufgestellt, aber nicht experimentell bewiesen hatte. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst mit einer Exponentialfunktion der Frequenz der einfallenden Strahlung u. steigt rasch mit der Temp. an. Die beschriebene Methode wurde auch auf die Zers. von

Oxalsäure in Ggw. von *Uranylnitrat* angewandt, wobei besonders die Punkte beobachtet wurden, durch die sich die beiden Rkk. unterscheiden. Vf. prüft auch noch die neue Theorie von BODENSTEIN (Ztschr. f. physik. Ch. 85. 329; C. 1914. I. 9) über die Geschwindigkeit photochemischer Rkk. und beweist experimentell, daß die in vorliegender Arbeit untersuchten Rkk. sich nicht in dessen allgemeine Einteilung einreihen lassen. Das Gesetz des photochemischen Gleichgewichtes wird durch die Verss. des Vfs. weder bestätigt, noch umgestoßen, da die a priori von EINSTEIN geforderten Bedingungen nicht erfüllt sind. Insbesondere besteht zwischen Strahlung u. reagierenden Molekülen kein thermodynamisches Gleichgewicht. Bei den untersuchten Beispielen scheint die Strahlung nichts weiter zu bewirken, als daß die Moleküle befähigt werden, als Reaktionskerne aufzutreten; d. h. ihr Zustand wird weniger stabil; der neue Zustand läßt sich jetzt noch nicht genauer präzisieren, aber sobald er erreicht ist, reagieren die Moleküle nach der Zufälligkeit der Zusammenstöße, also nach den gewöhnlichen Gesetzen der chemischen Dunkelkinetik. (Ann. Phys. [9] 2. 5—54. Juli. 226—68. September 1914.) BYK.

Francis C. Frary und Adolph H. Nietz, *Das Reduktionsvermögen photographischer Entwickler, gemessen durch ihre Einzelpotentiale*. Vf. setzen die Theorie des Einzelpotentials eines Entwicklers auseinander und führen die Umstände an, welche die Erreichung des Gleichgewichtes bei der Messung der betreffenden Potentiale verzögern. Die Berechnung des H_2 -Partialdruckes, dem der Entwickler entspricht, scheint der einzige Weg zu sein, mittels dessen das absolute oder auch relative Reduktionsvermögen der Entwickler experimentell zugänglich ist. Die so durch Potentialmessung für *Hydrochinon*, *Metolhydrochinon*, *Amidol*, *Thioharnstoff* gewonnenen Resultate scheinen vom photographischen Standpunkte aus plausibel. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2246—63. Oktober. [28/7.] 1915. School of Chemistry. Univ. of Minnesota.) BYK.

Francis C. Frary und Adolph H. Nietz, *Die Wasserstoffpotentiale von Natriumhydratlösungen und die Dissoziationskonstante des Wassers*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beobachteten, daß bei Zusatz von Hydrochinon zu einer Lsg. von Natriumcarbonat und Natriumsulfit sich das Wasserstoffpotential derselben um 39 Millivolt änderte. Nach der Richtung der Veränderung war anzunehmen, daß sich dabei ein Natriumsalz des Hydrochinons bildet. Zur genaueren Kenntnis dieser Rk. braucht man die H_2 -Potentiale von NaOH-Lsgg. Diese wurden für Konzentrationen zwischen 1 u. 0,00078 Mol pro Liter bestimmt und unter Heranziehung der aus dem Leitvermögen erschlossenen Dissoziation von NaOH und der Konzentration der OH^- -Ionen die Dissoziationskonstante des W. berechnet. Das Prod. der Ionenkonzentrationen ergibt sich zu $1,76 \times 10^{-14}$ bei 25° , der Wert ist etwas höher als der im allgemeinen angenommene von $1,2 \times 10^{-14}$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2263—68. Okt. [28/7.] 1915. School of Chemistry of the Univ. of Minnesota.) BYK.

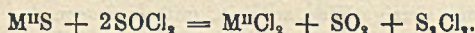
Francis C. Frary und Adolph H. Nietz, *Die Hydrolyse von Natriumcarbonat in Lösung*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. berechnen auf Grund ihrer Messungen in der vorigen Arbeit die Hydrolyse des Natriumcarbonats, wobei sie als Hydrolysenkonstante den Ausdruck $k = \frac{[NaOH][NaHCO_3]}{[Na_2CO_3]}$ ansetzen. Die in eckige Klammern eingeschlossenen Konzentrationen umfassen sowohl den ionisierten wie den nichtionisierten Anteil. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2268—73. Okt. [28/7.] 1915. School of Chemistry of the Univ. of Minnesota.) BYK.

Francis C. Frary und Adolph H. Nietz, *Die Reaktion zwischen Alkalien und Metol und Hydrochinon bei photographischen Entwicklern.* (Vgl. vorst. Reff.) Die Resultate der drei vorangehenden Arbeiten führen zu der Auffassung, daß je nach den Bedingungen Na in ein oder beide Hydroxyle des Hydrochinons eintreten kann. Bei Abwesenheit von Sulfit entsteht bei den praktisch bei Entwicklern vorkommenden Konzentrationen Mononatriumhydrochinon. Ein Hydrochinonentwickler kann sich vollständig oxydieren, ohne seinen Alkalititer zu verändern. Bei Abwesenheit von Sulfit scheint sich 1 Mol. Metol mit 3 Mol. NaOH zu verbinden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2273—79. Okt. [28/7.] 1915. School of Chemistry of the Univ. of Minnesota.)
BYK.

B. Formhals, *Beitrag zur Erklärung der Entstehung des latenten Bildes bei der Belichtung der photographischen Bromsilberplatte.* Vf. nimmt ohne experimentellen Beweis als Ursache der Entstehung des latenten Bildes die Umwandlung von nichtdissoziiertem in dissoziiertes AgBr an. (Chem.-Ztg. **39**. 917. 1/12. 1915.)
BYK.

Anorganische Chemie.

H. B. North und C. B. Conover, *Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Sulfide.* Thionylchlorid reagiert auf Sulfide gemäß der Gleichung:



Zur Ausführung der Rk. wird das Sulfid mit $SOCl_2$ im geschlossenen Rohr auf 150—200° erhitzt. Untersucht ist die Einw. von $SOCl_2$ auf ZnS, CdS, Ag_2S , As_2S_3 , Sb_2S_3 , FeS, CuS, SnS_2 und HgS. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2486 bis 1490. November. [1/9.] 1915. New Brunswick. RUTGERS College. Dept. of Chem.)
STEINHORST.

H. B. North und C. B. Conover, *Zersetzung von Mineralsulfiden und Sulfosalzen durch Thionylchlorid.* Analog der vorstehenden Mitteilung ist eine Reihe von schwefelhaltigen Mineralien mit Thionylchlorid bei 150—175° im geschmolzenen Rohr umgesetzt. Untersucht sind: Bleiglanz, Pyrit, Zinnober, Pyrargyrit, Proustit (die Zers. geht sehr langsam vor sich), Argentit (es erfolgt im Gegensatz zu künstlichem Ag_2S keine Umsetzung), Covellit, Boulangerit, Enargit, Markasit, Auripigment, Realgar, Stibnit, Sphalerit, Tetrahedrit, Arsenopyrit, Molybdänit und Cobaltit (die beiden letzten Mineralien erleiden keine Zers.). (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **40**. 640—42. Dezember 1915. New Brunswick. RUTGERS College.)
STEINHORST.

Gilbert N. Lewis und Elliot Q. Adams, *Die freie Energie von Stickstoffverbindungen.* (Vgl. LEWIS u. RANDALL, Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 458; C. 1915. I. 1150.) Vf. berechnet als freie Bildungsenergie bei 298° für NH_3 (gasförmig) —4740 cal., für NH_3 (fl.) —3490, NH_3 (in wss. Lsg.) —7130, NH_4OH (in wss. Lsg.) —63750, NH_4^+ —19895, NO (gasförmig) +20850, NO_2 (gasförmig) +13250, N_2O_4 (gasförmig) +25300, \bar{NO}_2 —23100, \bar{NO} —7410, HNO_2 —11980 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. **37**. 2308—16. Okt. [19/7.] 1915. Chem. Lab. d. Univ. von Californien, Berkeley.)
BYK.

Hugo Ditz, *Die angebliche Bildung von Persilicat bei der Einwirkung von Luft auf Natriumsilicatlösungen.* Nach der Angabe von JORDIS (Chem.-Ztg. **38**. 221; C. 1914. I. 1155) soll beim Stehen von Alkalisilicatlgg. an der Luft Persilicat entstehen. Wie Vf. gefunden hat, gibt Wasserglaslg., die an der Luft gestanden

hat, schon nach 2 Tagen Nitritrk., die mit der Zeit immer intensiver wird, während Rk. auf Wasserstoffsperoxyd ausbleibt, u. Rk. auf Nitrat erst nach Monaten sehr schwach auftritt. Persilicat ist also offenbar nicht entstanden. Der von JORDIS bei der Zers. der der Luft ausgesetzten Natriumsilicatlg. mit Salzsäure beobachtete Chlorgeruch der entweichenden Kohlensäure ist daher auch nicht auf die Ggw. von Persilicat zurückzuführen, sondern könnte, von einer etwaigen Verunreinigung des Wasserglases durch Mangan abgesehen, durch die aus der Luft aufgenommenen Stickstoffsäuren verursacht sein. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 412—18. 6/12. [Okt.] 1915. Prag. Lab. f. Chem.-Techn. anorgan. Stoffe d. Deutschen Techn. Hochschule.)

POSNER.

Herbert S. Harned, *Die Wasserstoffionen- und Hydroxylionenkonzentrationen der Lösungen von Salzsäure, Natrium- und Kaliumhydrat bei Gegenwart von Neutralsalzen.* (Vgl. LOOMIS u. ACREE, Amer. Chem. Journ. 46. 621; C. 1912. I. 544.) Durch Messungen an der Wasserstoffelektrode zeigt Vf., daß die Konzentration

der H^+ -Ionen in 0,1-n. HCl durch Ggw. von Neutralsalzen erhöht wird. Das gleiche gilt für 0,1-n. NaOH und 0,1-n. KOH. Äquivalente Mengen von Salzen verhalten sich der S. gegenüber nahezu gleich, während bei den Alkalien stärkere individuelle Unterschiede auftreten. Die Resultate sind in Übereinstimmung mit der Berechnung von Flüssigkeitspotentialen nach der Formel von PLANCK. Im Sinne

der theoretischen Deutung des Vfs. erhöhen 3 Grammole KCl die H^+ -Ionenkonzentration einer 0,1-n. HCl von 1,092-n. auf 0,1765-n. Um dies paradoxe Resultat zu verstehen, muß man annehmen, daß die Menge des Lösungsmittels durch den Zusatz von KCl gewissermaßen abnimmt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2460 bis 2482. Nov. [29/7.] 1915. Philadelphia. JOHN HARRISON Lab. der Univ. von Pennsylvania.)

BYK.

Ernst Jänecke, *Eine kurze Bemerkung zu den Mitteilungen von G. A. Rankin über das ternäre System: Calciumoxyd-Aluminiumoxyd-Siliciumdioxyd.* (Vgl. RANKIN, Ztschr. f. anorg. Ch. 92. 213; C. 1915. II. 220.) Da von RANKIN Verss. im Existenzgebiet der Verb. $8CaO \cdot 2SiO_2 \cdot Al_2O_3$, dem Hauptbestandteil (Alit) des Portlandzementklinkers nicht gemacht wurden, so ist ein Widerspruch zwischen den Verss. des Vfs. (Ztschr. f. anorg. Ch. 73. 200; 74. 428; 76. 357; 89. 355; C. 1912. I. 689; II. 582; 1915. I. 352) und den von RANKIN nicht vorhanden. Dagegen widerspricht die Zeichnung des Diagramms bei RANKIN in diesem Gebiet der Theorie. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 271—72. 11/11. [18/9.] 1915. Hannover. Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Hal Walters Moseley, *Die Erscheinung der Passivität bei Eisenlegierungen verschiedener Zusammensetzung und Struktur.* Proben von Fe sehr verschiedener Zus. und Struktur mit einem Gehalt an C, Si, Mn, S, P können als Anoden in einem elektrischen Stromkreis passiviert werden. Die Stromdichte, bei der der Übergang in den passiven Zustand erfolgt, steht in keiner einfachen Beziehung zur Zus. und Struktur der Proben. Die Natur und Konzentration des Elektrolyten ist von weitgehendem Einfluß auf die Übergangstromdichte. Der Übergang in den passiven Zustand dürfte allmählich erfolgen, da bei Annäherung der Stromdichte an den kritischen Wert die in Lsg. gehende Menge Fe entgegen dem FARADAYSchen Gesetz abnimmt. Bei Stromunterbrechung wurde das anodische Fe sofort wieder aktiv. Die passivierende Stromdichte wächst mit dem Elektrodenpotential der betreffenden Fe-Probe. Im allgemeinen passivieren sich Metalle mit niedrigerer Lösungstension bei geringerer Stromdichte als diejenigen mit höherer Lösungstension. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2326—33. Oktober [12/7.] 1915. Chem. Lab. d. Tulane Univ. von Louisiana, New Orleans.)

BYK.

O. de Vries, *Ein chemisches Paradoxon*. Gibt man zu $ZnCl_2$, das man an der Luft zerfließen ließ, *Methylorange*, so färbt es sich rot. Bei Zusatz von verd. ($\frac{1}{10}$ -n.) HCl schlägt die Farbe in Gelb um; bei weiterem Zusatz von HCl färbt sich die Lsg. rot. Mit *Kongopapier* gibt $ZnCl_2$ eine blaue Färbung; bei Zusatz von W. oder verd. HCl schlägt die Farbe in Rot um u. geht bei weiterem Säurezusatz in Blauviolett über. Die Erscheinung erklärt sich folgendermaßen: $ZnCl_2$ bildet mit *Methylorange* eine rot gefärbte komplexe Verb.; bei Zusatz von verd. HCl wird diese zers., wobei die Ionisation der HCl durch das im Überschuß vorhandene $ZnCl_2$ zurückgedrängt wird, so daß erst bei weiterer Zugabe von HCl die echte „Säurefärbung“ mit *Methylorange* auftreten kann. (Chemisch Weekblad 12. 1000—1. 6/11. 1915. Klaten.) SCHÖNFELD.

Joel H. Hildebrand und Ermon Dwight Eastman, *Der Dampfdruck von Thalliumamalgamen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 2020; C. 1915. I. 599.) Die experimentelle Anordnung war wesentlich die gleiche wie bei den Bi-Amalgamen. Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Zus. läßt sich nicht allein unter der Annahme der bereits bekannten Verb. $TlHg_2$ verstehen. Vielmehr existiert daneben wahrscheinlich auch $TlHg_3$. Mit dieser Voraussetzung kann man Übereinstimmung der Dampfdrucke mit den Messungen der EMK. von Tl-Amalgamen herstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2452—59. November [3/9.] 1915. Chem. Lab. d. Univ. von Californien, Berkeley.) BYK.

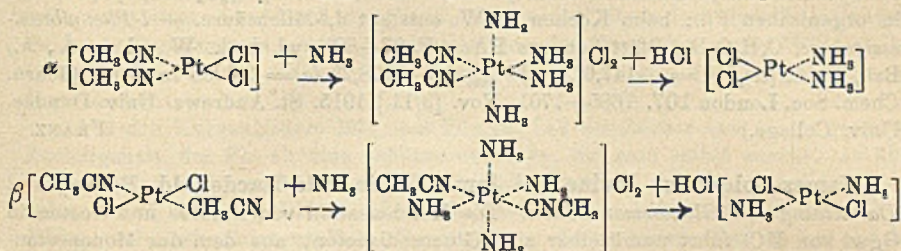
Henry Jermain Maude Creighton und William Hillis Ward, *Bestimmung der Löslichkeit von Silbernitrit und sein Dissoziationsgrad in gesättigter Lösung*. Vf. mißt die Leitfähigkeit von wss. Silbernitritlsgg. bei 25°. Die Resultate lassen Hydrolyse erkennen. Die Löslichkeit von Silbernitrit wird bei einer Reihe von Temp. zwischen 1 und 60° bestimmt. Die Abnahme der Löslichkeit durch Zusatz von Silber- oder Nitritionen wird bei 25° gemessen. Danach ergeben äquimolekulare Mengen dieser beiden Ionengattungen die gleiche Löslichkeitserniedrigung. Berechnungen der Löslichkeit von Silbernitrit bei Ggw. wechselnder Mengen von Silbernitrat zeigen, daß der Dissoziationsgrad von Silbernitrit in gesättigter Lsg. erheblich größer ist, als man nach den Leitfähigkeitsmessungen hätte erwarten sollen. Auf Grund der Löslichkeitsbest. berechnet Vf. einen mittleren Wert von 0,90 für den Dissoziationsgrad von Silbernitrit in gesättigter Lsg. bei 25°. Daraus ergibt sich das Löslichkeitsprod. von Silbernitrit zu $5,86 \cdot 10^{-4}$ bei 25°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2333—38. Oktober [14/8.] 1915. SWARTHMORE College, Pennsylvania.) BYK.

S. W. Parr, *Eine säurebeständige Legierung zum Ersatz für Platin bei der Konstruktion von Calorimeterbomben*. Die Legierung, bei deren Herst. sich der Vf. von theoretischen Gesichtspunkten leiten ließ, hatte nach mannigfachen Verss. schließlich die Zus.: Cu 6,42%, Mn 0,98%, Li 1,04%, W 2,13%, Ni 60,65%, Al 1,09%, Fe 0,76%, Cr 21,07%, Mo 4,67%. Der Rest von 1,2% bestand aus C, Ti, B. Zum Erschmelzen der Legierung ist eine Temp. von 1600° erforderlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2515—20. November [26/7.] 1915. Department of Chemistry d. Univ. von Illinois, Urbana.) BYK.

Organische Chemie.

L. Tschugajew und W. Lebedinski, *Über zwei Reihen von komplexen Derivaten des zweiwertigen Platins mit der Koordinationszahl 6*. Die von HOFMANN

u. BUGGE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1771; C. 1907. I. 1740) beschriebene Verb. (Pt·2CH₃CN·Cl₂) haben Vf. durch vorsichtiges Erhitzen in eine isomere Modifikation verwandeln können, welche von ihnen mit β bezeichnet wird, während die ältere Verb. das Vorzeichen α erhält. Diese beiden Isomeren vermögen 4 Mol. NH₃ zu fixieren, und zwar sowohl in wss. Lsg. in der Siedehitze, als auch durch Einw. von fl. NH₃-Gas im Rohr. Man erhält so zwei isomere Chloride (Pt·2CH₃CN·4NH₃)Cl₂, farblose, in W. ll. Verb., in denen das Cl völlig ionisiert ist. Charakterisiert wurden diese Körper durch die Chloroplatinite, (Pt·2CH₃CN·4NH₃)PtCl₄, und Pikrate, (Pt·2CH₃CN·4NH₃)(C₆H₂O₇N₃)₂. Das NH₃ ist im Mol. der Chloride, (Pt·2CH₃CN·4NH₃)Cl₂, ziemlich fest gebunden; in der Kälte läßt sich das NH₃ durch Mineralsäuren nicht titrieren, und erst in der Hitze wird das Mol. durch HCl unter gleichzeitiger Abspaltung von 2 Mol. Acetonitril und 2 Mol. NH₃ zers. Man erhält hierbei aus dem α-Chlorid das PEYRONESCHE Chlorid, aus dem β-Chlorid das Salz der REISETschen Base II. Es ergeben sich hieraus für die beiden isomeren Chloride und ihre Einwirkungsprod. folgende stereochemische Konfigurationen:



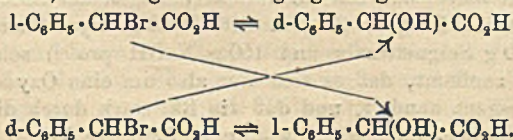
(C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 563—64. [8/11.* 1915].)

DÜSTERBEHN.

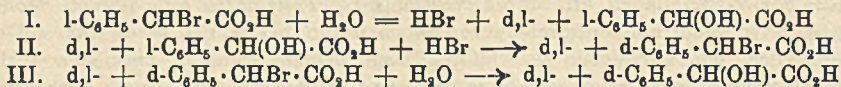
Gerald E. K. Branch, *Die freie Bildungsenergie von Ameisensäure*. Vf. untersucht die Zers. von Ameisensäure in CO und H₂O, die sich als reversibel und katalysierbar durch Mineralsäuren ergibt. Das Gleichgewicht zwischen CO und H₂O einerseits, Ameisensäure in HCl-haltigem W. andererseits wurde bei 218 und 156° gemessen, ebenso der Partialdruck von Ameisensäure über einer derartigen Lsg. Hieraus und aus den bekannten freien Energien von CO und H₂O berechnet sich die freie Energie der Ameisensäure bei 298° absol. zu —85200 cal. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2316—26. Oktober [19/7.] 1915. Chem. Lab. d. Univ. von Californien, Berkeley.)

BYK.

Alex. McKenzie und Nellie Walker, *Versuche über die Waldensche Umkehrung*. Teil X. *Ersetzungsreaktionen bei der l-Phenylbromessigsäure*. (Teil IX: Journ. Chem. Soc. London 103. 687; C. 1913. II. 254.) Trotz der großen Beweglichkeit des Broms läßt sich d,l-Phenylbromessigsäure mit Morphin spalten. Bei längerem Stehen einer wss. Lsg. von l-Phenylbromessigsäure entsteht unter starker Racemisierung d-Milchsäure. Die gleichzeitige polarimetrische und acidimetrische Unters. des Vorganges zeigt, daß die Racemisierung schneller als die Ersetzung des Br erfolgt; in 50%ig. Aceton ist der Unterschied noch größer. Die inaktiv gewordene und kein organisches Br mehr enthaltende Lsg. wird aber bei weiterem Stehen schwach rechtsdrehend. Da aber durch Einw. von W. auch l-Milchsäure erhalten werden kann, sind folgende Übergänge möglich:



Die B. der d-Milchsäure kann durch die drei aufeinanderfolgenden Rkk.:



erklärt werden, wenn die Mechanismen in I. und II. wesentlich voneinander verschieden sind. Durch starkes wss. NH_3 wird l-Phenylbromessigsäure in d,l- und d-Phenylaminoessigsäure u. d,l- und l-Milchsäure übergeführt; die in Bzl. von NH_3 nicht umgewandelte gebromte S. ist weitgehend racemisiert. Die Einw. von W. auf das Na-Salz führt zu einem inaktiven Prod. In Ggw. von Ag-, Hg- und Pb-Verbb. entsteht d-Milchsäure, in Ggw. von CuSO_4 nur d,l-Milchsäure. Das Na-Salz setzt sich mit NaOCH_3 zu d,l- u. l-Phenylmethoxyessigsäure um; aus dem Ag-Salz erhält man ein rechtsdrehendes Prod.

Aus der Lsg. von $\frac{1}{2}$ Mol. Morphin und 1 Mol. d,l-Phenylbromessigsäure in Methylalkohol krystallisiert das *Morphinsalz* der l-Säure, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$, swl. in organischen Fll.; beim Kochen in W. entsteht d,l-Milchsäure. — *l-Phenylbromessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Br}$, Blättchen aus PAe., F. 87–88°, wl. in k. W., ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., $[\alpha]_D^{15,5} = -147,0^\circ$, $[\alpha]^{15,5}_{6461} = -178,2^\circ$ ($c = 2,0065$ in Bzl.) (Journ. Chem. Soc. London 107. 1685–1701. Nov. [3/11.] 1915. St. Andrews. Univ. Dundee. Univ. College.)

FRANZ.

James Colquhoun Irvine und James Leslie Auld Macdonald, *Bildung und Darstellung von Glucosemonoaceton*. Die Kondensation von Glucose und Aceton in Ggw. von HCl führt unmittelbar zum Glucosediaceton, aus dem das Monoacetonderivat durch unvollständige Hydrolyse erhalten werden kann. — Man schüttelt 65 g Glucose $8\frac{1}{2}$ Stde. mit 1200 cem 1,5%ig. methylalkoh. HCl, läßt 60 Stdn. stehen, schüttelt mit BaCO_3 und dampft das Filtrat unter vermindertem Druck ein; den Rückstand schüttelt man bei 35° 20 Stdn. mit 700 cem 0,5%ig. HCl in Aceton, entfernt HCl mit Ag_2CO_3 , dampft die Lsg. ein und zieht den Rückstand mit sd. PAe. aus, wobei Glucosemonoaceton und gelegentlich eine feste Lsg. von Glucosemono- und -diaceton zurückbleibt. 40 g reines *Glucosediaceton*, Krystalle aus PAe., F. 105–106°, löst man in 850 cem 0,1%ig. wss. HCl und läßt die Lsg. bei 30° stehen, bis die Drehung konstant wird (etwa $3\frac{1}{2}$ Stde.); dem Rückstand der mit Ag_2CO_3 neutralisierten und eingedampften Lsg. entzieht Essigester reines *Glucosemonoaceton*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, Krystalle aus W., F. 159–161°, $[\alpha]_D^{20} = -11,81^\circ$ ($c = 1,041$ in W.); schon bei 50° tritt vollständige Hydrolyse durch 0,1%ige HCl ein. Glucosemonoaceton läßt sich glatt in *Trimethylglucosemonoaceton* verwandeln, das bei der Hydrolyse einen Zucker liefert, der sich bei der Dest. bei $\text{Kp}_{0,15} 153^\circ$ zu γ, ϵ, ζ -*Trimethylglucoson*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, farbloser Sirup, $[\alpha]_D = -37,3^\circ$ ($c = 4,159$ in A.), $= -15,7^\circ$ ($c = 4,316$ in W.), zers.; dieses Verhalten läßt es neben anderen Eigenschaften als möglich erscheinen, daß ein Derivat der γ -Glucose (Journ. Chem. Soc. London 107. 524; C. 1915. II. 266) vorliegt. (Journ. Chem. Soc. London 107. 1701 bis 1710. Nov. [1/11.] 1915. St. Andrews. Univ. United College of St. Salvator and St. Leonard. Chem. Unters.-Lab.)

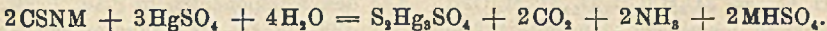
FRANZ.

L. Maquenne, *Einwirkung der Saccharose auf die Cuprokaliumpulverlösung*. Nachdem Vf. festgestellt hatte, daß das Reduktionsvermögen der Saccharose gegenüber dem BARRESVILLSchen Reagens (Lsg. I. enthält 40 g krystallisiertes Kupfersulfat pro l, Lsg. II. 200 g Seignettesalz und 150 g NaOH pro l) sehr rasch mit der Menge an gel. Cu zunimmt, daß es sich hier also um eine Oxydation der Saccharose durch das Reagens handelt, und daß die Rk. stark durch die Temp. und die Dauer des Erhitzens beeinflußt wird, wählte er für seine Verss. folgende Arbeits-

weise. Ein Gemisch von je 10 ccm der beiden Reagenslsgg. wird mit dem zu untersuchenden Zucker u. so viel W. versetzt, daß das Gesamtvolumen der Fl. zwischen 35 und 40 ccm (in der Regel 36,8 ccm) beträgt. Hierauf wird die Fl. in einer starken Flamme innerhalb 90—100 Sek. zum Sieden gebracht, über einer kleinen Flamme 3 Min. im gelinden Sieden erhalten und dann sofort durch fließendes W. abgekühlt. Schließlich wird die nicht reduzierte Cu-Menge auf jodometrischem Wege ermittelt. Die Verss. mit wechselnden Mengen von Saccharose ergaben, daß die Reduktion hier in einer ganz anderen Weise verläuft, als beim Invertzucker. Die Kurve, welche sich ergibt, wenn man die Zuckermengen als Abszissen u. die entsprechenden Reduktionen als Ordinaten einträgt, steigt zuerst sehr rasch, um sich dann einwärts zu biegen, horizontal zu verlaufen und endlich sich nach abwärts zu neigen. So wird durch 10 g reiner Saccharose in 3 Min. weniger Cu reduziert, als durch 5 u. selbst durch 2 g. Wahrscheinlich bilden sich hier komplexe Cu- und K-Sucrate, deren Dissoziationskoeffizienten in dem Maße abnehmen, wie die Zuckermenge wächst. Die Reduktion wird durch das Saccharosemolekül selbst und nicht etwa durch die Prodd. einer eventl. Hydrolyse desselben bewirkt. Bei einer Zuckermenge von 11 g reduziert die reine Saccharose genau 1000 mal, bei einer Menge von 5 g 400 mal, bei einer solchen von 14 g 1500 mal weniger als Invertzucker.

Aus den Kurvenbildern läßt sich folgern, daß der Zucker von einem gewissen Zuckergehalt der Fl. ab eine schützende Wrkg. auf sich selbst ausübt. In ähnlicher Weise wirkt nach den Beobachtungen von SAILLARD (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 591; C. 1915 II. 1314) der Invertzucker auf die Saccharose. Diese Wrkg. wird wie folgt erklärt. Da die Einw. der reduzierenden Zucker auf das Kupferreagens eine weit raschere ist, als diejenige der Saccharose, wird der Gehalt der Fl. an gel. Cu stark erniedrigt, bevor die Einw. der Saccharose beginnen kann, was eine Verlangsamung der Oxydation des Zuckers im Gefolge hat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 161. 617—23. [22/11.* 1915].) DÜSTERBEHN.

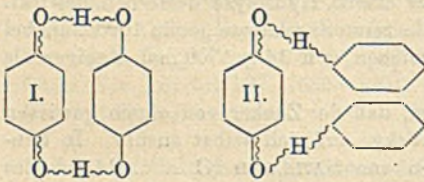
G. Denigès, *Neue Reaktion der Isosulfocyanate*. Die neue Rk. besteht in der B. von *Dithiotrimercurisolfat* (S. 286), die in folgendem Sinne verläuft:



Man versetzt einige ccm der fraglichen Fl. mit dem gleichen bis doppelten Volumen an Mercurisolfatlg., schüttelt um, filtriert, wenn nötig, und erhitzt mindestens eine Minute zum schwachen Sieden. Bei Ggw. eines Isosulfocyanats bildet sich eine Trübung, bezw. eine krystallinische Fällung. Die Rk. ist nach einigen Minuten beendet; bei starker Verdünnung erhitzt man zweckmäßig 4—5 Minuten im sd. Wasserbade. Auf diese Weise lassen sich noch 0,25 mg Isosulfocyanssäure im Liter nachweisen. Die Ggw. von Ba-, Sr- und Ca-Salzen stört nicht, da diese Ndd. vorher durch Filtration entfernt werden. Die Fällung erscheint u. Mk. meistens in Form strahlig gruppiertes Prismen, bei starker Verdünnung auch wohl in rautenförmigen Gebilden, ähnlich gekreuzten Streitärten. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 380—81. 5.—20/9. [17/8.] 1915.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Sigmund, *Über Chinhydrone*. Nach neueren Unterss. hat sich die alte Regel über die Zus. der Chinhydrone: „Das Chinon addiert 2 Mol. eines einwertigen oder 1 Mol. eines zweiwertigen Phenols,“ als nicht ganz richtig erwiesen. Es haben sich Ausnahmen von dieser Regel gefunden (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 553; C. 1911. II. 360), die in der vorliegenden Arbeit beträchtlich vermehrt werden. Es fragt sich nun, ob diese Fälle wirklich Ausnahmen sind, oder ob sie nicht vielmehr die Folgen von noch nicht genügend beachteten Einflüssen bei der

Chinhydronbildung sind. Vf. gibt zunächst eine Übersicht der bisher für die *Chinhydron* vorgeschlagenen Konstitutionsformeln. Bei der Durchsicht der Literatur zeigt sich, daß in den eigentlichen Chinhydronen (Additionsprodd. von Chinonen mit den zugehörigen Hydrochinonen) auf je einen Carbonylsauerstoff eine Hydroxylgruppe kommt, während ein Abweichen hiervon ausschließlich bei gemischten Chinhydronen beobachtet wurde. Dies scheint nicht nur Zufall zu sein. Bei den eigentlichen Chinhydronen hält sich so zu sagen die Oxydations- und Reduktionskraft der Bestandteile die Wage. Ein gemischtes Chinhydron hingegen kann aus einem Chinon bestehen, das auf das mit ihm verbundene Hydrochinon oxydierend wirkt. Es fragt sich nun, ob das Chinon zuerst oxydierend auf das Hydrochinon einwirkt, und dann die neugebildeten Körper zum gemischten Chinhydron zusammentreten, oder ob zuerst Chinhydronbildung eintritt, und erst bei der Spaltung die gegenseitige Oxydations, bezw. Reduktion stattfindet. Vf. nimmt an, daß das Chinon in dem Bestreben, Hydroxylwasserstoffatome an sich zu nehmen, in jedem Phenol, das es nicht oxydieren kann, einen chinoiden Zustand zu erzeugen sucht,



daran aber durch die benzoide Struktur des Phenolmoleküls gehindert wird. Vf. hält daher die nebenstehenden WILLSTÄTTERSchen Formeln mit der Auflösung, daß der Chinonsauerstoff an den Hydroxylwasserstoff gebunden ist, für die besten Chinhydronformeln. Die durch Wellenlinien gekennzeichneten Bindungen werden

ihrer Natur und Stärke nach von verschiedenen Faktoren abhängig sein. Vor allem von Anzahl, Natur und Stellung von Substituenten in den Kernen der Komponenten, ferner von energetischen Einflüssen, Stellung der Sauerstoffatome und sterischen Hinderungen. Es wären nun noch die vorher erwähnten „Ausnahmen“ auf Grund dieser Formeln zu erörtern. Da das hierfür vorliegende Material nicht groß ist, stellt Vf. systematische Verss. über den Einfluß von Substituenten auf die Chinhydronbildung an.

Experimenteller Teil. *Chinhydron aus Toluchinon und Hydrochinon*, $C_{21}H_{30}O_{10} = 2C_6H_5(CH_3)O_2, 3C_6H_4(OH)_2$. Aus den Komponenten in PAe., bezw. Ä. Rotbraune, metallisch glänzende Blättchen, F. 133–135°. — *Chinhydron mit Toluchinon und Resorcin*, $C_8H_3(CH_3)O_2, C_6H_4(OH)_2$. Hellrote Blättchen, Zers.-Punkt 77 bis 78°. — *Chinhydron aus Toluchinon und Brenzcatechin*, $C_6H_3(CH_3)O_2, C_6H_4(OH)_2$. Sehr leicht zersetzliche, dunkelrote Nadeln, F. 50–51°. — *Chinhydron aus Thymochinon und Hydrochinon*, $C_{38}H_{42}O_{10} = 2C_{10}H_{12}O_2, 3C_6H_6O_2$ (nicht, wie bisher angenommen, $C_{16}H_{18}O_4 = C_{10}H_{12}O_2, C_6H_6O_2$). Rote Nadeln, Zers.-Punkt 137°. — *Chinhydron aus Thymochinon und Resorcin*. Rote, sehr wenig beständige Krystalle. Zers. sich bei 43–45°, bei 55° völlig geschm. Die Zus. konnte nicht sicher ermittelt werden. — *Chinhydron aus Thymochinon und Brenzcatechin*, $C_{38}H_{42}O_{10} = 2C_{10}H_{12}O_2, 3C_6H_6O_2$. Rotes Öl. — *Chinhydron aus p-Xylochinon und Hydrochinon*, $C_{30}H_{30}O_8 = C_8H_5O_2, 2C_6H_6O_2$. Rotbraune, monokline oder trikline Nadeln, F. 153 bis 156°. Aus p-Xylochinon u. Resorcin konnte kein Chinhydron erhalten werden. — *Chinhydron aus p-Xylochinon und Brenzcatechin*, $C_8H_5O_2, 2C_6H_6O_2$. Granatrote, monokline Krystalle mit Zwillingsbildungen, F. 87°. — *Chinhydron aus m-Xylochinon und Hydrochinon*, $C_8H_5O_2, 2C_6H_6O_2$. Fast schwarze, in der Durchsicht dunkelrote Blättchen, F. 120–121°. Aus m-Xylochinon und Resorcin konnte kein Chinhydron erhalten werden. — *Chinhydron aus m-Xylochinon und Brenzcatechin*, $2C_8H_5O_2, 3C_6H_6O_2$. Rote Nadeln, F. 44–45°. — *Chinhydron aus o-Xylochinon und Hydrochinon*, $C_8H_5O_2, C_6H_6O_2$. Dunkelrote, grünlichimmernde Nadeln, F. 118°. Aus o-Xylochinon und Resorcin wurde kein Chinhydron erhalten. — *Chinhydron aus*

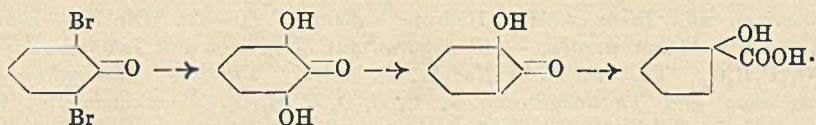
o-Xylochinon und Brenzcatechin. Hellrote Nadeln, F. 60—62°. Die Zus. konnte nicht sicher bestimmt werden. — *Chinhydrone* aus Toluchinon und Toluhydrochinon, $C_7H_6O_2, C_7H_8O_2$. Fast schwarze Nadeln, F. 96—97° (korr.). — *Chinhydrone* aus Thymochinon und Thymohydrochinon, $C_{10}H_{12}O_2, C_{10}H_{14}O_2$. Dunkelviolette, fast schwarze Krystalle, F. 64°. Aus *p*-Xylochinon und *p*-Xylohydrochinon konnte kein Chinhydrone erhalten werden.

Chinhydrone aus Monochlorchinon und Hydrochinon, $2C_6H_3O_2Cl, 3C_6H_4(OH)_2$. Bronzefarbige Krystalle, F. 123—124°. Aus *m*-Dichlorchinon und Hydrochinon entstand gewöhnliches Chinhydrone (grüne Krystalle, F. 165°). Daneben findet sich in der Mutterlauge das *Chinhydrone* aus *m*-Dichlorchinon und *m*-Dichlorhydrochinon, $C_6H_2O_2Cl_2, C_6H_4O_2Cl_2$. Braune Nadeln, F. 135°. Auch aus Trichlorchinon u. Tetrachlorchinon entsteht beim Zusammenbringen mit Hydrochinon nur gewöhnliches Chinhydrone.

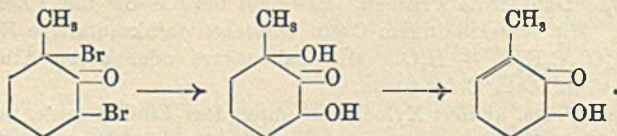
Chinhydrone aus Chinon und Gentisinsäure, $C_{20}H_{16}O_{10} = C_6H_4O_3, 2C_7H_6O_4$. Dunkelrote, fast schwarze Nadeln. Zers. sich beim Erhitzen allmählich ohne scharfen F. — *Chinhydrone* aus Chinon und β -Resorcylnsäure, $C_6H_4O_2, 2C_7H_6O_4$. Zinnoberrote Prismen, ohne scharfen F. Wird über 137° erst farblos, dann schwarz. — *Chinhydrone* aus Chinon und Protocatechusäure, $C_6H_4O_3, 2C_7H_6O_4$. Dunkelrote Krystalle, F. 179—180° unter vorheriger Braunfärbung. — *Chinhydrone* aus Chinon und Orcin, $C_6H_4O_2, C_7H_8O_2$. Dunkelrote Prismen. Erweicht bei 83—84° unter Zers. Bei 104° völlig geschm. Mit wasserhaltigem Orcin entstehen farnkrautartige Krystalle von der Zus. $C_6H_4O_2, C_7H_8O_2 + H_2O$. Mit Gallussäure oder deren Äthylester gibt Chinon nur gewöhnliches Chinhydrone.

Nach diesen Verss. addiert Xylochinon unter dem Einfluß seiner Alkylgruppen doppelt soviel Moleküle Hydrochinon, wie das gewöhnliche Chinon, während Toluchinon und Thymochinon eine Zwischenstellung einnehmen. Bei Toluchinon wird also anscheinend nur das eine Sauerstoffatom durch die benachbarte Methylgruppe beeinflusst, während im Thymochinon nur die Methylgruppe, nicht aber die Isopropylgruppe diesen Einfluß ausübt. Der gleiche Effekt tritt bei gleicher chinoider Komponente durch Einführung einer Carboxylgruppe in die benzoide Komponente ein. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 342—70. 6/12. 1915.) POSNER.

O. Wallach, *Über eine Methode zur Abwandlung der hexacyclischen Ketone in Cyclopentanone*. (Mitbearbeitet von Mathilde Gerhardt und W. Jessen.) Die Umwandlung von Pulegondibromid in Pulegensäure, d. h. der Übergang eines hexacyclischen Ringsystems in ein pentacyclisches, ist bisher ohne Analogie geblieben. Die Unters. zeigt, daß man, wenn Dibromketone mit geeigneter Stellung der Bromatome verwendet werden, ziemlich beliebige Sechsringketone in Fünfringverb. überführen kann. 1. *Überführung von Cyclohexanon in Cyclopentanon*. 10 g Cyclohexanon in 40 ccm Eg. werden in der Kälte mit 10,9 g Brom versetzt. Der Überschuß wird mit SO_2 entfernt und das Gemisch auf Eis gegossen, das gewaschene Dibromid schüttelt man mit 20 g Kali in 900 ccm W. bei Zimmer-temp. durch. Die Rk. ist in einer Stunde beendet. Von dem gebildeten Harz wird abfiltriert. Aus dem alkal. Filtrat wird mit Ä. nur eine geringe Menge eines neutralen Körpers erhalten, desgleichen erhält man durch Extraktion der angesäuerten Fl. nur geringe Säuremengen. Mit Wasserdampf erhält man aus der sauren Fl. eine flüchtige Verb., die wohl das Zwischenprod. $C_6H_8O_2$ (Semicarbazone, F. 230°) darstellt. Durch Eindampfen der alkal. Fl. mit KOH resultiert die α -Oxycarbonsäure, $C_6H_{10}O_3$, F. 103—104° (Nadeln aus W.). Die Oxysäure gibt, mit $PbO_2 + H_2SO_4$ (verd.) erwärmt, Zers. in Cyclopentanon + CO_2 . *Dibenzylidenverb.*, F. 191°, *Semicarbazone*, F. 209—210° (schnell erhitzt 216—217°). Der Reaktionsverlauf ist folgender:




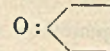
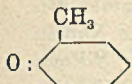
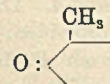
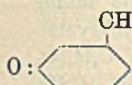
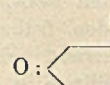
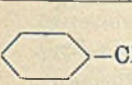
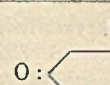
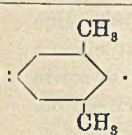
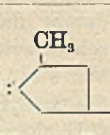
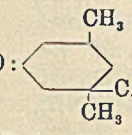
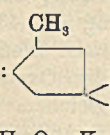
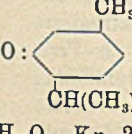
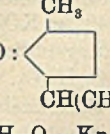
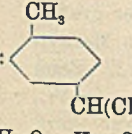
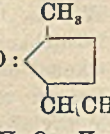
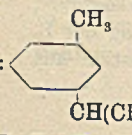
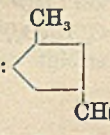
2. *Überführung von 1,2-Methylcyclohexanon in 1,2-Methylcyclopentanon.* Das analog erhaltene Dibromid $C_7H_{10}OBr_2$ hat den F. 42–43°. Bei der Umsetzung mit Kali gelingt es, das erste Prod. zu fassen, durch Wasserdampfdest. des angesäuerten Reaktionsgemisches resultiert eine leicht flüchtige, in W. l., schneeweiße Substanz, die durch Ätherextraktion gewinnbar ist. Aus w. W. mit wenig Methylalkohol lange, farblose Nadeln der Zus. $C_7H_{10}O_2$ vom F. 62–63°. Permanganat gegenüber verhält sich die Verb. stark ungesättigt. Sie besitzt sauren Charakter, ist in NaOH l., mit S. ausfällbar, durch Ä. aus der alkal. Lsg. nur unvollkommen extrahierbar. Silber-, Gold- und alkal. Cuprisalzlsgg. werden stark reduziert, mit $FeCl_2$ auch in sehr verd. wss. Lsg. resultiert eine violett-schwarze Färbung. Semicarbazon, $C_7H_{10}O \cdot N \cdot NHCONH_2$, F. 174–175°, zl. Die Verb. könnte als ungesättigtes Ketol aufgefaßt werden unter Zugrundelegung folgenden Reaktionsverlaufes, der allerdings noch nicht einwandfrei feststeht:



Erwärmt man die bei 62–63° schm. Verb. $C_7H_{10}O_2$ mit KOH 2–3 Stdn. auf 130–140°, so entsteht die S. $C_7H_{12}O_2$. Diese S. kristallisiert aus W. in gut ausgebildeten Krystallen vom F. 74–75°, die ein Hydrat der Zus. $(C_7H_{12}O_2)_2 + H_2O$ darstellen. Bei 100° oder im Vakuum wird W. abgespalten, der F. ist dann aber sehr ungenau. Wird die S. mit PbO_2 u. H_2SO_4 destilliert, so resultiert 1,2-Methylcyclopentanon. Semicarbazon, F. 179–180°. Die Verb. ist identisch mit der aus Campherphoron gewonnenen. Die angegebene Darst. dürfte die beste Gewinnungsmethode für das pentacyclische Keton darstellen.

3. *Überführung von 1,3-Methylcyclohexanon in 1,3-Methylcyclopentanon.* Diese Überführung gelang in analoger Weise. Die Durcharbeitung der bei diesem Übergang sich abspielenden Reaktionsphasen steht noch aus. Das aus dem fl. Dibromid sich bildende Zwischenprod. ist fl. und noch nicht eingehend untersucht. Die S. ist nur schwer in einen kristallisierten Zustand überführbar. Geht man von aktivem Methylcyclohexanon (aus Pulegon) aus, so ist das erhaltene pentacyclische Keton rechtsdrehend, es resultiert leicht die Dibenzylidenverb. vom F. aus A. 149 bis 151°. Die entsprechende Verb. aus inaktivem Material (aus m-Kresol) hat den F. 155–156°.

4. *Überführung von 1,4-Methylcyclohexanon in 1,3-Methylcyclopentanon.* Das Dibromid ist fl. Dieses geht beim Schütteln mit KOH bei Zimmertemp. schnell in Lsg. Durch Ätherextraktion resultiert ein Gemisch neutraler Verbb. Die eine ist in A. swl., durchsichtige Prismen vom F. 201–203°, die zweite ist in A. ll., Nadeln vom F. 149–157°. Diese Nebenprodd. sind noch nicht näher untersucht. Die S. erhält man durch Eindampfen der alkal. Lsg. mit KOH. Die S. ist nicht einheitlich, der F. variiert von 94–95, 98–99 und 99–100,5°. Der bei 98–99° schm. Anteil, der auf die Zus. $C_7H_{12}O_2$ stimmt, gibt, mit $PbO_2 + H_2SO_4$ erwärmt, inaktives 1,3-Methylcyclopentanon, Semicarbazon F. 185–186°, Dibenzylidenverb.

Angewandtes Cyclohexanon \rightarrow	Dibromid \rightarrow	Zwischenprod. $C_nH_{2n-4}O_2 \rightarrow$	Säure $C_nH_{2n-2}O_3 \rightarrow$	Gewonnenes Cyclopentanon
 $C_6H_{10}O$. Kp. 155°	flüssig	flüssig	$C_6H_{10}O_3$ F. 103—104°	 C_6H_8O . Kp. 129°
 $C_7H_{12}O$. Kp. 164°	$C_7H_{10}OBr_2$ F. 42—43°	$C_7H_{10}O_2$ F. 62—63°	$(C_7H_{12}O_3)_2 + H_2O$ F. 74—75°	 $C_6H_{10}O$. Kp. 140°
 $C_7H_{12}O$. Kp. 168°	flüssig	flüssig	?	 $C_6H_{10}O$. Kp. 144°
 $C_7H_{12}O$. Kp. 169°	flüssig	?	$C_7H_{12}O_3$ F. 99—100°	 $C_6H_{10}O$. Kp. 144°
 $C_8H_{14}O$. Kp. 181°	$C_8H_{12}OBr_2$ F. $\begin{cases} \alpha & 163-164^\circ \\ \beta & 60-61^\circ \end{cases}$	$C_8H_{12}O_2$ F. 71—72°	$C_8H_{14}O_3$ F. 92—93°	 $C_7H_{12}O$. Kp. 153°
 $C_8H_{16}O$. Kp. 189°	$C_8H_{14}OBr_2$ F. 90°	$C_8H_{14}O_2$ F. 89—90°	$C_8H_{16}O_3$ F. 88—89°	 $C_8H_{14}O$. Kp. 161°
 $C_{10}H_{18}O$. Kp. 208°	$C_{10}H_{16}OBr_2$ aktiv F. 79—80° inaktiv flüssig	$C_{10}H_{16}O_2$ F. $\begin{cases} \alpha & 82-83^\circ \\ \beta & 36-38^\circ \end{cases}$	$C_{10}H_{18}O_3$ F. 100—101°	 $C_9H_{16}O$. Kp. 184°
 $C_{10}H_{18}O$. Kp. 220°	$C_{10}H_{16}OBr_2$ aktiv F. 80—81° inaktiv F. 66—67°	$C_{10}H_{16}O_2$ F. $\begin{cases} \alpha & 82-83^\circ \\ \beta & 36-38^\circ \end{cases}$	$C_{10}H_{18}O_3$ F. 100—101°	 $C_9H_{16}O$. Kp. 184°
 $C_{10}H_{18}O$. Kp. 221°	$C_{10}H_{16}OBr_2$ F. $\begin{cases} \alpha & 133-134^\circ \\ \beta & ? \end{cases}$	$C_{10}H_{16}O_2$ F. 47—48°	?	 $C_9H_{16}O$. Kp. 191°



F. 156—157°. Die S. $C_7H_{12}O_2$ sollte als α -Oxy methyl-1-cyclopentanecarbonsäure-3 (s. nebensteh. Formel) anzusprechen sein, was aber nicht bewiesen ist, da die aus inaktivem 1,3-Methylecyclopentanon über das Cyanhydrat synthetisierte Oxsäure derselben zwar ähnelt, aber

keinen so hohen F. hat.

5. *Überführung von Dimethyl-(1,3)-cyclohexanon-5 in Dimethyl-(1,3)-cyclopentanon-4.* Das analog erhaltene Dibromid, $C_8H_{12}OBr_2$, besteht aus zwei isomeren Dibromiden. Die α -Form ist in Alkali fast unl., desgleichen in A., woraus Nadeln vom F. 163—164° erhalten werden. Die in größerer Menge entstehende β -Form ergibt aus A. Prismen vom F. 60—61°. Durch Behandlung mit KOH erhält man die Verb. $C_8H_{12}O_2$ aus W. unter Methylalkoholzusatz, F. 71—72°. Die Verb. gibt mit $FeCl_3$ eine intensive Dunkelfärbung, sie wirkt stark reduzierend. Die analog den früheren erhaltene S. $C_8H_{14}O_2$ schmilzt, aus verd. Methylalkohol umkrystallisiert, bei 92—93°. Am besten resultiert die S. durch Erhitzen der Verb. $C_8H_{12}O_2$ mit Kali 1 : 2 im Autoklaven für 2—3 Stdn. auf 140°. Mit $PbO_2 + H_2SO_4$ erhält man unter CO_2 -Abspaltung 1,3-Dimethylcyclopentanon-4, $C_7H_{12}O$, Kp. 152 bis 154°, D.¹⁷ 0,8950, $n_D = 1,4330$. Das in A. ll. Semicarbazon, welches nicht gut krystallisiert, hat den F. 165—166°.

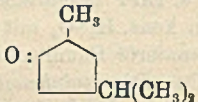
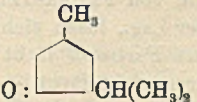
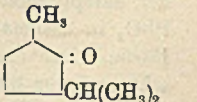
6. *Überführung von Trimethyl-(1,3,3)-cyclohexanon-5 (Dihydroisophoron) in Trimethyl-(1,3,3)-cyclopentanon.* Als Ausgangsmaterial dient das durch Reduktion nach SKITA aus Isophoron erhaltene Prod. Beim Bromieren entsteht das schön krystallisierende Dibromid $C_9H_{14}OBr_2$ vom F. 90°. Mit Kali resultiert die mit Wasserdampf flüchtige Verb. $C_9H_{14}O_2$ vom F. 89—90°. Die Verb. gibt mit $FeCl_3$ eine schwarzviolette Färbung und wirkt stark reduzierend. Nebenbei entsteht eine in W. swl., nicht krystallisierende S., die Unters. derselben steht noch aus, sowie die S. $C_9H_{16}O_2$. Letztere erhält man am besten durch Erhitzen des Zwischenprod. $C_9H_{14}O_2$ mit KOH auf 140°. Die S. gibt aus W. borsäureähnliche Blättchen. F. nach vorherigem Erweichen 88—89°. Ferrisalz fast unl., in k. NH_3 l. Mit $PbO_2 + H_2SO_4$ resultiert Trimethyl-(1,3,3)-cyclopentanon-5, Kp. 159,5—161°, D.¹⁸ 0,8785, $n_D = 1,4330$, Mol.-Refr. 37,31 (ber. für $C_9H_{14}O = 37,01$). Die Verb. riecht stark nach Pfefferminze. Semicarbazon, F. 171—173,5°, aus A. gut krystallisierend. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Keton eine Ketosäure, $C_8H_{14}O_3$, mit gleichem Kohlenstoffgehalt; Semicarbazon der Ketosäure, $C_8H_{14}O_2NNHCONH_2$, F. 168—169°.

7. *Überführung von Menthon in Dihydrocampherphoron [Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanon-(2)].* Aus dem krystallisierten Menthondibromid resultiert mit 4% ig. KOH (zeitweilig angewärmt) ein Gemisch von $C_{10}H_{16}O_2$. Durch fraktionierte Krystallisation ist das mit Wasserdampf rektifizierte Gemisch trennbar. α -Verb. $C_{10}H_{16}O_2$. Rein in k. Methylalkohol und Ä. nicht ll., aus 2 Teilen Methylalkohol völlig rein herstellbar. F. 82—83°. Nadeln oder Prismen, die an krystallisiertes Menthol erinnern, Kp. 233—234°. Die feste Verb. ist fast geruchlos, die Dämpfe riechen stechend und erinnern an Menthol. Gegen Permanganat ungesättigt. In W. wl., ll. in NaOH (verd.). β -Verb. $C_{10}H_{16}O_2$. Die Verb. ist wegen der großen Löslichkeit schwer zu reinigen und von der α -Verb. zu trennen. Aus Methylalkohol dicke Prismen, F. 36—38°. Stark riechend und leicht verdunstend. Beim Lagern scheint Umwandlung in die α -Modifikation vor sich zu gehen. In W., Methylalkohol und NaOH bedeutend leichter l. als die α -Form. Wirkt stark reduzierend auf Silber- oder alkal. Cuprisalzlsgg. — Erwärmt man die Verbb. $C_{10}H_{16}O_2$ auf 140° mit KOH, so wird Methyl-(1)-isopropyl-(3)- α -oxycyclopentanecarbonsäure, $C_{10}H_{18}O_3$, gebildet. Nebenbei entstehen fl. saure Anteile. Die Reinigung der S. erfolgt durch Krystallisation aus Bzl.-Lg., Vakuumdest. und Krystallisation aus

viel h. W. F. der reinen S. 100—101°. Die S. ist farblos, in k. W. swl., mit Wasserdampf wenig flüchtig. *Silbersalz* in W. l. Das Keton *Dihydrocampherphoron* (*Dihydropulegenon*), $C_9H_{16}O$, resultiert durch Mischen des Kaliumsalzes der vorstehenden S. in wss. Lsg. mit überschüssigem Permanganat; nach dem Ansäuern wird mit Wasserdampf destilliert. Kp. 184—185°, D.¹⁰ 0,890, $n_D = 1,4410$, Mol.-Refr. 41,54. *Semicarbazon*, F. 198—199°. Die *Ketosäure*, erhalten durch Oxydation des Ketons, gibt die *Semicarbazonsäure* vom F. 163° und die *Oximsäure* vom F. 75—76°.

8. *Überführung von Tetrahydrocarvon (Carvomenthon) in Dihydrocampherphoron.* Je nachdem man von aktivem oder inaktivem Keton ausgeht, erhält man das aktive *Dibromid*, $C_{10}H_{16}OBr_2$, vom F. 80—81°, oder das inaktive *Dibromid*, $C_{10}H_{16}OBr_2$, vom F. 66—67°. Dem Dibromid ist die Konstitution eines *Dibrom-(1,3)menthanons-(2)* zuzuschreiben. Die beiden Dibromide geben die gleichen Umwandlungsprodd. wie die *Menthondibromide* (s. o.).

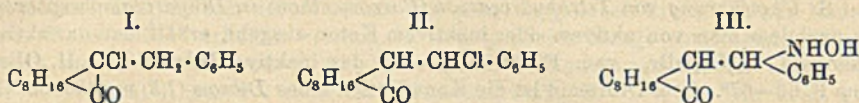
9. *Überführung von Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclohexanon-5 in Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentanon-5.* Das Ausgangsmaterial ist nach LIEBIGS Ann. 397. 210; C. 1913. I. 1882 erhalten. Bei der Bromierung entstehen Gemische, die nicht völlig getrennt werden konnten, es ist daher diese Unters. nur als orientierend zu betrachten. Das Gemisch enthält einen in A. swl. Anteil, der als α -*Dibromid*, $C_{10}H_{16}OBr_2$, anzusprechen ist. Aus Essigester farblose, durchsichtige Prismen vom F. 133—134°. Das Hauptprod. stellt das β -*Dibromid* dar. Das *Dibromidgemisch* (roh) gibt, mit KOH geschüttelt, eine Umwandlung der β -Verb. Das α -*Dibromid* bleibt unverändert zurück. Durch Wasserdampfdest. der alkal., dann angesäuerten Lsg. resultiert das *Zwischenprod.* $C_{10}H_{16}O_2$ vom F. 47—48°. Die Verb. geht beim Stehen auch im Exsiccator in ein gelbes Öl über. Durch Ausäthern des sauren Destillationsrückstandes erhält man eine leicht krystallisierende S. $C_{10}H_{16}O_4$, aus Eg. glänzende Blättchen vom F. 148—149°, swl. in W., aus A. oder Ä. schlecht krystallisierbar. Wahrscheinlich liegt eine *Dioxysäure* vor, die vielleicht aus einem nebenbei gebildeten *Tribromid* entstanden ist. *Silbersalz*, $C_{10}H_{17}O_4Ag$. Erwärmt man das *Zwischenprod.* $C_{10}H_{16}O_2$ mit KOH auf 140°, so resultiert die S. $C_{10}H_{18}O_3$, die, mit PbO_2 und H_2SO_4 erwärmt, *Methyl-1-isopropyl-3-cyclopentanon-5*, $C_9H_{16}O$, ergibt. Kp. 191—192°, D.¹⁶ 0,8881, $n_D = 1,4430$. *Semicarbazon*, F. 150—151°, krystallisiert nicht gut. *Oxim*, F. 91—92°. Es sind somit alle vom *Methyl-(1)-isopropyl-(3)-cyclopentan* ableitbare Ketone bekannt. Deren Eigenschaften sind aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich. Die Kpp. fügen sich den früher (LIEBIGS Ann. 397. 182; C. 1913. I. 1880) nachgewiesenen Gesetzmäßigkeiten.

			
Kp.	191—192°	186—187°	184—185°
D.	0,8881 (16°)	0,8850 (20°)	0,8875 (20°)
n_D	1,4430	1,4392	1,4400
<i>Semicarbazon</i> , F.	150—151°	179°	193—195°
<i>Oxim</i> , F.	91—92°	66°	77—78°

(Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1915. 244—63. 17/7. 1915. Göttingen. Univ.-Lab.)
STEINHORST.

Eyvind Boedtker, *Über die Benzalmenthone.* Bei der Nachprüfung der WALLACHSchen Angaben hat MARTINE dem Kondensationsprod. aus Menthon und Benzaldehyd in Ggw. von HCl die Formel I. zuerteilt. Vf. hat die Konstitution

dieses *Benzalchlormenthons*, F. 140°, sicherzustellen versucht, indem er 25 g des letzteren mit 500 g Bzl. und 5 g AlCl_3 bei gewöhnlicher Temp. in Rk. brachte. Als Hauptprod. wurde hierbei ein *Menthodiphenylmethan* vom F. 159° erhalten, welches sich als identisch mit dem vom Vf. früher aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ und Benzalmenthon erhaltenen Prod. vom F. 160,5—161,5° erwies, während als Nebenprod. ein stereoisomeres *Menthodiphenylmethan* vom F. 135—136° und Benzalmenthon entstanden. Hieraus geht hervor, daß das obige Benzalchlormenthon von WALLACH u. MARTINE die Konstitution II. besitzen muß, also ein *Menthophenylchlormenthan* ist.



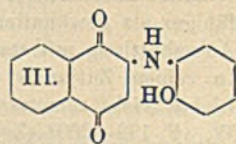
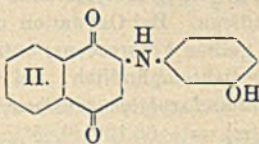
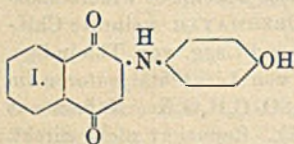
Das bei der Kondensation von Menthon mit Benzaldehyd in Ggw. von HCl als Nebenprod., oder wenn bei der Kondensation nicht genügend gekühlt wird, als Hauptprodukt entstehende chlorhaltige Öl, welches offenbar Stereoisomere des krystallinischen Prod. II. enthält, ist weder zum Krystallisieren zu bringen, noch läßt es sich im Vakuum ohne Zers. destillieren. Das Öl enthält noch geringe Mengen des Isomeren II. vom F. 140°, von dem es durch längeres Erhitzen auf 120° befreit werden kann. Durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge am Rückflußkühler wird das ölige Prod. in ein neues Isomeres des Benzalmenthons, das *α -Benzalmenthon*, verwandelt. Gelbes Öl, Kp_{13} 189°, erstarrt nicht bei -18° , D_{19}^{19} 1,0105, $n_D^{20} = 1,5403$, Mol.-Refr. 75,2, ber. 74,9, $[\alpha]_D^{21} = -82^\circ 23'$ (in Bzl.). Bildet mit Hydroxylamin das gleiche Additionsprod. III. vom F. 160°, welches WALLACH, SEMMLER und MARTINE aus einem öligen Benzalmenthon erhalten haben. Liefert bei der Oxydation durch KMnO_4 in Acetonlsg. in der Hauptsache Benzoesäure, *α, α' -Methylisopropyladipinsäure*, F. 105—106°, u. *α -Isopropylglutarsäure*, F. 95—96°, beim Kochen mit konz., alkoh. Kalilauge Menthon, Benzoesäure u. Benzylalkohol. Bei der Einw. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ entsteht ein isomeres *Menthodiphenylmethan* vom F. 156—157°. — Das von MARTINE durch Erhitzen des Prod. II. über 160° erhaltene ölige Benzalmenthon ließ sich nur durch Erhitzen im Vakuum auf 200° und wiederholte Rektifikation völlig von Chlor befreien. Das Prod. bildete dann ein hellgelbes Öl vom Kp_{15} 192—195°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 374 bis 380. 5.—20/9. [21/8.] 1915. Christiania. Chem. Lab. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Noelting und A. Kempf, *Über einige Farbenreaktionen der Triphenylmethanderivate*. *Phenyl-di-o-* u. *Phenyl-di-p-methoxykresylcarbinol*, erhalten durch Oxydation der entsprechenden, von FEUERSTEIN u. LIPP beschriebenen Leukoderivate mittels PbO_2 in essigsaurer Lsg., lösen sich in konz. H_2SO_4 mit roter, bezw. bordeauxroter Farbe. Der erstere Farbstoff färbt tannierte Baumwolle mit intensiv roter Farbe, während der letztere nicht färbt. — Das *Dianisylphenylcarbinol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$, verhält sich fast wie das *Trianisylcarbinol*, färbt aber tannierte Baumwolle mehr orangerot. — Vf. teilen nicht die Ansicht von v. BAEYER u. VILLIGER, wonach die Fähigkeit der Triphenylmethanderivate, mit konz. H_2SO_4 Färbungen zu geben, von einer Carbinolbildung durch die oxydierende Wrkg. der H_2SO_4 herrührt. — Löst man die Monosalze des Malachitgrüns, Fuchsin, Krystallviolett u. anderer basischer Carbinole in konz. H_2SO_4 , so erhält man bei allen diesen Verbb. die gleiche Orangefärbung, wie mit dem Triphenylcarbinol selbst. Ebenso beeinflußt die Einführung von NH_2 -, NHR - u. NR_2 -Gruppen in das Triphenylmethan dessen Verhalten gegenüber konz. H_2SO_4 nicht; alle diese Leukobasen lösen sich in konz. H_2SO_4 farblos auf. — Diejenigen Triphenylmethanfarbstoffe, welche lediglich OH-Gruppen enthalten, lösen sich, ebenso wie diejenigen, welche zugleich OH- und

basische Gruppen enthalten, in konz. H_2SO_4 mit orangegelber Farbe. Die entsprechenden Leukobasen werden von konz. H_2SO_4 farblos aufgenommen. Nur wenn mehrere OH-Gruppen in demselben Benzolkern enthalten sind, macht sich eine Färbung mit konz. H_2SO_4 bemerkbar. — Die sich vom Protocatechu- und o-Protocatechualdehyd ableitenden Leukobasen, $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, lösen sich in konz. H_2SO_4 mit mehr oder weniger intensiv gelber Farbe. — Die sich vom Pyrogallolaldehyd ableitende Leukobase, $(OH)_3C_6H_2 \cdot CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, endlich löst sich in konz. H_2SO_4 mit ziemlich intensiv gelber Farbe. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 385—89. 5.—20/10. [5/9.] 1915.) DÜSTERBEHN.

Emil Grossmann, *Über die Einwirkung der drei isomeren Aminophenole auf α -Naphthochinon*. Bei der Einw. von Aminobasen auf Chinone sind in der Naphthalinreihe bisher nur vereinzelte Fälle von Anilbildung, nämlich in der β -Naphthochinonreihe, bekannt. In der α -Naphthochinonreihe sind nur Monoanilide bekannt. Bei der Einw. von Aminophenolen auf gewöhnliches Benzochinon war bei m- oder p-Stellung die B. von Dianiliden beobachtet worden, während bei o-Stellung das Aminophenol durch das Chinon oxydiert wird, so daß Basen durch Zusammentritt mehrerer Moleküle Aminophenol entstehen. Entgegen diesem Befund hat Vf. bei der Einw. der Aminophenole auf α -Naphthochinon gefunden, daß in allen drei Fällen, also auch beim o-Aminophenol, nur die Monoanilide entstehen.

Experimenteller Teil. *p*-Oxy-2-anilido- α -naphthochinon, $C_{16}H_{11}O_3N$ (I.). Aus 2 Mol. α -Naphthochinon und 1 Mol. p-Aminophenol in sd. A. Dunkelrote Nadeln aus A. oder Nitrobenzol, F. 225°, unl. in W. oder PAe., zll. in A., Ä., Bzl., l. in Alkalien und Alkalicarbonaten mit azurblauer, in konz. SS. mit kirschroter Farbe. Wird durch SO_2 , $SnCl_2$, $TiCl_3$ zu einer Leukoverb. reduziert, die nicht isoliert werden konnte. Läßt sich mit $TiCl_3$ u. Safranin E als Indicator titrieren. — *Methyläther des p-Oxyanilido- α -naphthochinons*, $C_{10}H_5O_2NHC_6H_4OCH_3$ (analog I.). Aus α -Naphthochinon und p-Anisidin in sd. A. Rote Nadeln aus A., F. 158°, zll. in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln außer W. und PAe., unl. in wss. Alkalien, blauviolett l. in alkoh. Lauge. — *Äthyläther des p-Oxyanilido- α -naphthochinons*, $C_{10}H_5O_2NHC_6H_4OC_2H_5$ (analog I.). Aus α -Naphthochinon u. p-Phenetidin in sd. A. Tiefrote Nadeln aus A., F. 264°. Rotviolett l. in alkoh. Kalilauge. Kirschrot l. in

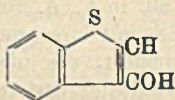


konz. H_2SO_4 . — *Diacetylverb. des p-Oxyanilido- α -naphthochinons*, $C_{26}H_{15}O_8N$ (analog I.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 . Ziegelrote, mkr. Nadeln, F. 170°, unl. in W. und PAe., wl. in A. und Ä. Hellgelb l. in Aceton, orangerot in Eg. und Chlf., kirschrot in konz. SS., blau in alkoh. Kalilauge. — *p*-Oxy-2-acetanilido- α -naphthochinonäthyläther, $C_{26}H_{17}O_4N$ (analog I.). Aus dem Äthyläther des p-Oxyanilido- α -naphthochinons beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und konz. H_2SO_4 . Himbeerroter, krystallinisches Pulver, F. 175°, zwl. in A. u. Ä., ll. in Eg. Blau l. in alkoh. Kalilauge. — *Benzoylverb. des p-Oxyanilido- α -naphthochinons*, $C_{25}H_{15}O_4N$ (analog I.). Aus p-Oxyanilido- α -naphthochinon mit Benzoylchlorid u. Pyridin. Hellrote, prismatische Stäbchen aus Eg., F. 210°, unl. in W., wl. in A. und Ä., zll. in Eg., unl. in wss. KOH, blau l. in alkoh. KOH, kirschrot in konz. H_2SO_4 .

m-Oxy-2-anilido- α -naphthochinon, $C_{16}H_{11}O_3N$ (II.). Aus α -Naphthochinon und

m-Aminophenol in sd. A. Dunkelviolette Nadeln aus A., F. 242°, l. in A., Chlt., Eg., wl. in Ä., unl. in W. Blau l. in Kalilauge, kirschrot in konz. H₂SO₄. — *Methyläther*, C₁₇H₁₅O₃N (analog II.). Aus α -Naphthochinon u. m-Anisidin in sd. A. Hellrote Nadeln, F. 172°. Blutrot l. in A., Eg., Chlf., orangerot in Bzl. und Salzsäure, hellgelb in Ä., kirschrot in H₂SO₄, rotviolett in alkoh. KOH. — *Äthyläther*, C₁₈H₁₅O₃N (analog II.). Aus α -Naphthochinon u. m-Phenetidin in sd. A. Dunkelrote, spitze Nadeln aus A., F. 195°. — *Benzoylverb.*, C₂₃H₁₅O₄N (analog II.). Mit Benzoylchlorid u. Pyridin. Dunkelrote, prismatische Nadeln aus Eg., F. 208°, unl. in W., wl. in A. und Ä. Blau l. in alkoh. Kalilauge. — *o-Oxyanilido- α -naphthochinon*, C₁₆H₁₁O₃N (III.). Aus α -Naphthochinon u. o-Aminophenol in h. A. Dunkelviolette, fast schwarze Krystalle aus A., F. 205°, ll. in A., zl. in Ä. Grüngelb l. in wss. Alkali, azurblau in alkoh. KOH, rotviolett in Ammoniak u. Alkalicarbonat, rotviolett in H₂SO₄, hellrot in Salzsäure. Ziemlich beständig gegen Reduktionsmittel. — *Methyläther*, C₁₇H₁₃O₃N (analog III.). Aus α -Naphthochinon und o-Anisidin. Dunkelrote Nadeln, F. 146°, zl. in den meisten Lösungsmitteln, unl. in wss. Kalilauge, blau l. in alkoh. KOH. — *Äthyläther*, C₁₈H₁₃O₃N (analog III.). Aus α -Naphthochinon und o-Phenetidin in sd. A. Hellrote Nadeln, F. 152°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 370—90. 6/12. 1915. Wien. Lab. f. Chem. Techn. organ. Stoffe d. Techn. Hochschule.)
 POSNER.

Erwin Schwenk, *Verhalten des 3-Oxythionaphthens (Thioindoxyls) im Organismus und über das Thioindican*. Die chemische Verwandtschaft des 3-Oxythionaphthens (s. nebenst. Formel) mit dem Indoxyl (u. α -Naphthol) gibt sich, wie erwartet wurde, auch physiologisch zu erkennen, da es in die dem Indican entsprechende Ätherschwefelsäure und zu einem kleinen Teil in eine gepaarte



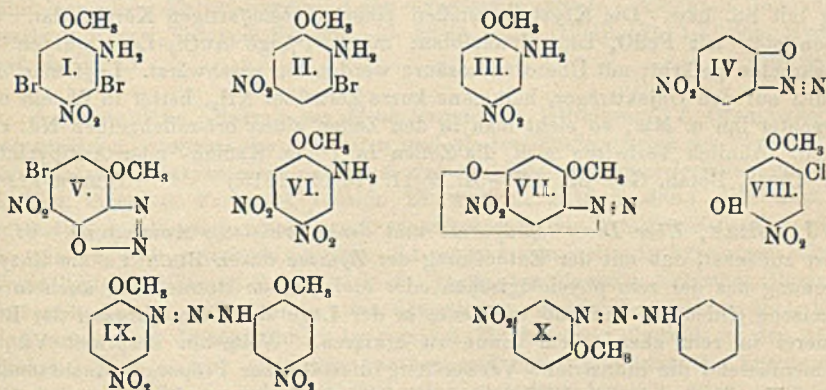
Glucuronsäure übergeführt wird. Das aus dem Harn nach bekanntem Verf. isolierte Thioindican wurde mit solchem verglichen, das analog dem gewöhnlichen Harnindican (SCHWENK u. JOLLES, Biochem. Ztschr. 69. 467; C. 1915. II. 229) aus Oxythionaphthen und Chlorsulfonsäure bereitet wurde.

Thioindican (3-oxythionaphthenschwefelsaures K), C₈H₅S₂O₄K, krystallisiert wie Harnindican, in W. etwas schwerer l., färbt sich im Capillarrohr von 180° ab rot, schmilzt unscharf bei 225°; gegen hydrolysierende Einflüsse scheint es widerstandsfähiger als gewöhnliches Indican. Bei Oxydation nach OBERMAYER weinrote Chlf.-Ausschüttlung mit starker, gelber Fluorescenz, entsprechend Lsgg. von Thioindigo. In reinem Zustande wenig lichtempfindlich, bei Ggw. von Lichtkatalysatoren im Lichte leicht zersetzt. — *Thioindoxylglucuronsäure*, C₈H₅SO₂·C₆H₅O₆K. Nadeln aus W., F. 199—200° (Zers.), [α] = -66,12° (0,65% in W.). Reduziert nicht direkt. Orcinrk. stark, Naphthoresoreinprobe schwach, bei OBERMAYERSCHER Rk. schön weinrote Nuance. (Biochem. Ztschr. 72. 383—91. 20/1. 1916. [1/11. 1915.] Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therapie.) SPIEGEL.

E. Noelting und **F. Steimle**, *Versuche zur Darstellung von den Indazolen ähnlichen Körpern mit geschlossener Kette aus den nitrierten und bromnitrierten o-Anisidinen*. Um festzustellen, ob die Diazoverbb. der substituierten o-Anisidine bei ihrer Zers. Analoga der Indazole liefern, bzw. ob die entsprechenden Diazaminoverbb. beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in derartige ringförmige Verbb. übergehen, haben Vf. eine Reihe von substituierten o-Anisidinen in dieser Hinsicht untersucht. Die erwarteten Analoga des Indazols bildeten sich nicht. — *Dibromnitro-o-anisidin-1,2,4,3,5*, C₇H₅O₂N₂Br₂ (I), aus 20 g Nitro-o-anisidin-1,2,4 und 40 g Brom in Eg.-Lsg., orangefelbe Blättchen aus A., F. 102°, swl. in W., ll. in A. Acetat, gelbliche Nadeln, F. 182°, fast unl. in W., ll. in A. — *Mono-*

bromnitro-o-anisidin-1,2,5,3, $C_7H_5O_3N_2Br$ (II.), aus 20 g Nitro-*o*-anisidin-1,2,5 und 20 g Brom in Eg.-Lsg. und Zers. des gebildeten Bromhydrats mit W., gelbe Krystalle aus A., F. 140—141°. Acetat, $C_9H_5O_4N_2Br$, weiße Nadeln, F. 204—205°, swl. in sd. W., ll. in A. und Eg. Die was. oder alkoh. Lsg. des Acetats färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge intensiv gelb. Auch das Acetat des obigen Dibromids gibt diese, auf der B. eines Salzes —NK· C_2H_3O beruhende Rk., wenn auch in geringerem Maße.

Die Diazoverb. des *Nitroanisidins-1,2,4* (III.) scheidet in verd.-schwefelsaurer Lösung in der Kälte ohne Entw. von N allmählich rotbraune Nadeln des von P. GRIESZ aus Nitroaminophenol dargestellten *Diazonitrophenols*, $C_6H_5O_3N_3$ (IV.), explodiert bei 118° ab. Dasselbe Prod. entsteht in geringer Menge beim Erhitzen der Diazolsg., wobei der größte Teil des N entweicht. Das aus dem Diazonitrophenol durch Behandeln mit Cu_2Cl_2 in salzsaurer Lsg. erhaltliche *Chlornitrophenol* schm. bei 110°, das korrespondierende *Chlornitroanisol* bei 85°. Das Diazonitrophenol liefert mit β -Naphtholsulfosäure-2,6 einen schmutzig rötlichbraunen Farbstoff, welcher bei der Behandlung mit $K_2Cr_2O_7$ in einen bräunlichschwarzen übergeht, während die Diazolsg. des Nitroanisidins einen bläulichroten Farbstoff liefert, welcher gegen kurze Einw. des $K_2Cr_2O_7$ beständig ist. Bei der Diazotierung in Eg.-Lsg. bildet das Nitroanisidin stets die Diazoaminoverb. Diazotiert man aber in Eg.-Lsg. in Ggw. von H_2SO_4 , so erhält man eine Diazolsg., welche in der Kälte völlig beständig ist, in der Hitze aber sämtlichen N entwickelt.



Die Diazoverb. des *Dibromnitroanisidins-1,2,4,3,5* (I.) scheidet in schwefelsaurer oder Eg.-Lsg. in der Kälte orangefelbe Krystalle eines *Monoxydiazobromnitroanisols*, $C_7H_4O_3N_2Br$ (V.), F. 189°, ab, explodiert einige Grade höher. Gibt mit β -Naphtholsulfosäure-2,6 einen chromierbaren Farbstoff.

Die Diazoverb. des *Nitroanisidins-1,2,5* (VI.) scheidet in schwefelsaurer Lsg. in der Kälte einen braunen Körper ab, offenbar eine Oxyzoverb., entstanden durch Einw. der noch unzers. Diazoverb. auf Nitroguajakol. Die essigsaurer Diazolösung entwickelt in der Hitze den gesamten N. — Die Diazoverb. des *Monobromnitroanisidins* (II.) setzt in schwefelsaurer und Eg.-Lsg. in der Hitze den gesamten N in Freiheit, während sie in der Kälte lange Zeit völlig unverändert bleibt. — Das *Dinitroanisidin-1,2,4,5* (VI.) bildet beim Diazotieren in Eg.-Lsg., wie MELDOLA bereits beobachtet hat, unter Ersatz der in 5-Stellung befindlichen Nitrogruppe gegen OH das Diazophenol VII. Durch Behandeln der Diazolsg. mit einer salzsaurer Cu_2Cl_2 -Lsg. entsteht die *Verb.* $C_7H_5O_4NCl$ (VIII.), schwach gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 93°, zl. in sd. W., ll. in A. und Eg., leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Das K-Salz ist orangefot, das Na-Salz orangefelb.

Diazonitroanisolnitroanisol, $C_{14}H_{13}O_6N_3$ (IX.), durch Diazotieren von Nitroanisidin-1,2,4 in Eg.-Lsg., gelbe, mkr. Prismen aus A. und Chlf., F. 205° unter Zers., swl. in A., leichter in Chlf., ll. in Nitrobenzol, bildet rotbraune, durch W. zers. Alkalisalze. — *Diazonitroanisolanilid*, $C_{18}H_{17}O_2N_3$ (X.), durch Diazotieren des Nitroanisidin-1,2,4 in schwefelsaurer Lsg. u. Versetzen der Diazolsg. mit Na-Acetat und Anilin in essigsaurer Lsg., orange-gelbe Nadeln aus sd. A., F. 123°, ll. in sd. A., bildet rotbraune, durch W. zers. Alkalisalze. — Beide Diazoaminoverbb. spalten beim Erhitzen mit einem großen Überschuß von Essigsäureanhydrid den gesamten Stickstoff ab. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 389—99. 5.—20/10. [5/9.] 1915.)
DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

Hans Molisch, *Beiträge zur Mikrochemie der Pflanze. I. Über einen leicht krystallisierenden Gerbstoff in Dionaea muscipula*. Behandelt man frische Flächen- oder Querschnitte der Blattspreite, des Blattstiels oder der Wurzel von *Dionaea muscipula* mit Glycerin oder konz. Zuckerlsg., so bilden sich in und auf dem Gewebe Krystalle in reichlicher Menge. Die Krystalle sind einzeln farblos, in größerer Menge und bei stärkerer Vergrößerung, im durchfallenden Licht betrachtet, schmutzig-bräunlich. Die Krystalle entstehen auch, wenn man Schnitte in Chlf.-Dampf absterben läßt, beim Erhitzen unter dem Deckglas in W. bis zum Sd., bei Behandlung mit SS. usw. Die Krystalle stellen einen gerbstoffartigen Körper dar. Sie färben sich mit $FeSO_4$ -Lsg. dunkelblau; durch 1%ige $AuCl_3$ -Lsg. werden sie schwarzblau gefärbt; mit Überosmiumsäure werden sie geschwärzt. Legt man den Schnitt auf den Objektträger, hält ganz kurze Zeit über NH_3 , bettet in W. ein und betrachtet ihn u. Mk., so sieht man in den Zellen einen bräunlichgelben Nd. entstehen. Ähnlich verhalten sich die Zellen in 1%ig. Kaffein- oder Antipyrinlsg. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 33. 447—51. 25/11. [16/10.] 1915.)
SCHÖNFELD.

J. Pollak, *Über Diastasepräparate und deren praktische Anwendung*. Vf. erörtert zunächst, daß mit der Entdeckung der Zymase durch BUCHNER die Enzymforschung aus der rein physiologischen oder biologischen Betrachtung auch in die chemische einlenkte, und daß wir heute in der Lage sind, den Vorgang der Bierbrauerei in rein chemischem Sinne zu erklären. Weiterhin bespricht Vf. zusammenfassend die industrielle Verwendung diastatischer Präparate, insbesondere in der Textilindustrie zur Entfernung der Schlichte aus den Geweben nach Vollendung des Spinnvorganges und in der Bäckerei. (Österr.-Chem.-Ztg. 18. 209—11. 15/12. [4/12.*] 1915.)
RÜHLE.

R. J. Wagner, *Wasserstoffionenkonzentration und natürliche Immunität der Pflanzen*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf., der schon früher (Zentralblatt. f. Bakter. u. Parasitenk. [II] 42. 613; C. 1915. I. 614) auf Erhöhung der Acidität bei Kartoffeln nach Infektion hingewiesen hat, bestimmte systematisch die H-Ionenkonz. bei einer Reihe von Pflanzen vor und nach Infektion nach der Indicatorenmethode von SÖRENSEN. Als geeigneter Indicator für die in Betracht kommenden Konzentrationen erwies sich Lacosol, nach HÖTTINGER dargestellt. Versuchspflanzen waren *Sinapis alba*, *Brassica olerifera*, *Sempervivum Hausmannii* u. *Solanum tuberosum* (auch Knollen für sich), zur Infektion dienten bei den beiden ersten *Pseudomonas campestris* Smith, bei *Sempervivum* *Bacillus vulgatus* L. und N. und bei *Solanum* der *Bacillus phytophthorus*, der frisch aus Kartoffelknollen gezüchtet und mit dem von APPEL identisch war.

Sofort nach der Infektion ist die Acidität verringert, dann steigt sie gleich-

zeitig mit den ersten Krankheitssymptomen, gewöhnlich um $\frac{2}{10}$ — $\frac{3}{10}$ für p_H . Vermag die Pflanze sich der Bakterien zu erwehren, so fällt die H-Ionenkonzentration, nachdem sie einige Zeit nach Ablauf der Inkubationsperiode einen Höhepunkt erreicht hat, nach einigen Schwankungen wieder auf die n.; im anderen Falle steigt sie auf einen sehr hohen Wert und fällt dann gewöhnlich unter die n. herab, was eine Lähmung der Zellfunktion anzeigt (chronische Krankheitsform), oder tritt die postmortale Säuerung ein, ohne daß sämtliche Zellfunktionen gestört werden, die H-Ionenkonzentration der n. gleichkommt oder größer ist (akuter Krankheitsverlauf). (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. [II] 44. 708—19. 12/1. Wien. Inst. f. landwirtsch. Pflanzenproduktionslehre u. Versuchswirtschaft der K. K. Hochschule für Bodenkultur.)
SPIEGEL.

E. Hirschfeld und R. Klinger, *Über das Auftreten der Gerinnungsreaktion im anaphylaktischen Shock und bei Anaphylatoxinvergiftung*. (Vgl. Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 24. 199; C. 1915. II. 970.) Im Blute von Tieren, welche aktiv oder passiv sensibilisiert wurden, trat nach Reinjektion des Antigens schon nach kurzer Zeit eine Veränderung ein, welche bewirkte, daß das aus solchem Blut gewonnene Serum eine positive Gerinnungark. gab, d. h. die Fähigkeit erlangte, gewisse Cytozymemulsionen zu zerstören. Die gleiche Veränderung wurde nach Anaphylatoxininjektionen bei Meerschweinchen beobachtet. Das Blut zeigte somit bei Anaphylaxie u. Anaphylatoxinvergiftung eine Eigenschaft, wie sie beim Menschen bisher nur bei Lues angetroffen wurde. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie 24. 235—57. 23/11. 1915. [12/12. 1914.] Zürich. Hygiene-Inst. d. Univ.)
BORINSKI.

A. Costantino, *Beitrag zur Muskelchemie*. 9. Mitteilung. 1. Organischer und anorganischer Phosphor des gestreiften und glatten Muskelgewebes der Vögel. 2. Die Bildung von Phosphorsäure während der Autolyse des Muskelgewebes der Vögel. (S. Mitt. Arch. d. Farmacol. sperim. 18. 480; C. 1915. I. 486.) Die Best. des Gesamt-P, des l. anorganischen und organischen P, des Phosphatid- und Protein-P von glatten und gestreiften (weißen und roten) Muskeln des Huhnes ergab folgende Feststellungen. Gesamt-P und l. P der gestreiften Muskeln (Schenkel, Pectoralis) sind beim Huhn höher als bei den Säugetieren, desgleichen Gesamt-P, l. P, anorganischer und Phosphatid-P der glatten Muskulatur. Sowohl in den glatten Muskeln, wie in den gestreiften weißen und roten überwiegt der anorganische Anteil des l. P den organischen. Die roten gestreiften Muskeln scheinen in bezug auf P-Gehalt und P-Verteilung zwischen den weißen gestreiften und den glatten Muskeln zu stehen. Der Gesamt-P der gestreiften Muskeln ist höher als der der glatten, und zwar enthalten weiße (Pectoralis) und rote Muskeln ungefähr gleich viel. Speziell der l. P. und der anorganische P finden sich in den gestreiften Muskeln in erhöhter Quantität. Von 100 g P entfallen bei den gestreiften weißen Muskeln 87,64% auf l. P, 68,92% auf anorganischen P, bei den roten gestreiften 72,22% auf l. P, 58,94% auf anorganischen P, bei glatten Muskeln (Magen) 50,54% auf l. P, 36,26% auf anorganischen P. Der Phosphatid-P ist in größter Menge in den glatten Muskeln enthalten, weniger in den roten gestreiften, am wenigsten in den weißen gestreiften. In allen Muskelarten ist ein erheblicher Teil des l. P organisch gebunden. Die Summe der sauren Radikale (Cl, P) ist bei der gestreiften Muskulatur größer als die der basischen (K, Na), das umgekehrte ist bei den glatten Muskeln der Fall. Dies deutet darauf hin, daß bei den glatten Muskeln ein Teil der Alkalimetalle sich in organischer Bindung befindet. Während der Autolyse nimmt der anorganische P zu, der gesamte l. P und der Phosphatid-P ändern sich dabei nicht, die Zunahme muß daher aus dem l. organischen P stammen.

(Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 276—88. 15/9. 289—302. 1/10. 1915. Pisa. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Costantino, *Beitrag zur Muskelchemie*. 10. Mitteilung. *Die Chemie der phosphorhaltigen Substanzen der glatten Säugetiermuskulatur*. (Vgl. vorst. Referat.) Mittels der Methode von PLIMMER und KAJA (Journ. of Physiol. 39. 45; C. 1909. II. 1141) wurde ermittelt, ob der Protein-P der glatten Muskulatur der Säugetiere nur den Nucleoproteiden (mit 1% NaOH nicht abspaltbarem P) angehört, oder ob ein Teil den Phosphoproteinen (mit 1% NaOH abspaltbarem P) zuzuschreiben ist. Nach den Verss. des Vfs. scheint ersteres der Fall zu sein. Ein Teil der Nucleoproteide ist l. in 0,9%ig. NaCl-Lsg. Phosphoproteine sind nicht vorhanden. Der P-Gehalt des Nucleoproteidanteiles der glatten Muskulatur ist etwa 10 mal so groß als der der gestreiften. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 361—70. 15/10. 1915. Pisa. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Roger, *Die fäulniswädrige Rolle der Galle*. Galle hindert an sich die Entw. der Mikroben meist nicht, aber in Gemischen von Darmbakterien begünstigt sie die Entw. einiger Arten, besonders des *Bacterium coli*, auf Kosten der Anaeroben. Von größerer Bedeutung noch ist die Wrkg. auf die dabei gedeihenden Mikroben, sowohl im Gemische, wie in Reinkulturen des Bact. coli und des *Bacillus mesentericus vulgatus*. Deren Zersetzungsvermögen für Kohlenhydrate u. Eiweißsubstanzen wird, namentlich durch mittlere Mengen — etwa 10—20% Galle oder 1—2% gallensaure Salze — erheblich vermindert, und zwar durch Behinderung der Fermentbildung. Demgemäß sind auch gallenhaltige Kulturen von Darmbakterien in Peptonbouillon weniger giftig als andere. (Ann. Inst. Pasteur 29. 545—50. Nov. 1915.) SPIEGEL.

A. Montuori und B. Pollitzer, *Über den Mechanismus der Anpassung von Homothermen an erhöhte Temperaturen*. Zum Schutze der homothermen Tiere gegen erhöhte Temp. bilden sich im Blute spezielle wärmehemmende Stoffe. Injiziert man defibriniertes Blut überwärmter Tiere (Mäuse, Meerschweinchen) intravenös oder intraperitoneal an Tiere derselben Spezies, welche bei einer Hyperthermie (40—41°) bewirkenden Temp. (38°) gehalten werden, so sinkt die Temp. des überwärmten Tieres fast sofort nach der Injektion, die Wrkg. erreicht ihr Maximum nach 30—45 Minuten. Während der warmen Jahreszeit (Temp. 27°) besitzt auch das Blut normaler Tiere diese wärmehemmenden Substanzen, sie fehlen jedoch, wenn die mittlere Temp. nicht über 15° liegt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 344—60. 15/10. 1915. Rom. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Mario Ciovini, *Leukocytose bei Kohlensäurevergiftung und funktionelle Synergie innersekretorischer Drüsen*. Das Studium der leukocytären Rk. nach Exstirpation einzelner innersekretorischer Drüsen (vgl. S. 31) hatte ergeben, daß der Nebenniere eine spezifische Rolle zukommt, indem offenbar das Adrenalin bei verschiedenen Vergiftungen, speziell bei der CO₂-Vergiftung, einen Reiz auf das Knochenmark ausübt. Nur die Hypophyse scheint bis zu einem gewissen Grade einen ähnlichen Einfluß auszuüben. Bei gleichzeitiger Exstirpation verschiedener Drüsen — Nebenniere + Schilddrüse, Nebenniere + Hypophyse, Milz + Hypophyse, Milz + Schilddrüse, Hypophyse + Schilddrüse — ergab nur Hypophysektomie + Thyreoidektomie eine Wrkg. auf die Leukocytenreaktion, die analog der Nebennierenexstirpation war. (Arch. d. Farmacol. sperim. 20. 321—36. 1/10. 337—43. 15/10. 1915. Mailand. Istituti di clin. di perfezionamento. Klin. der Berufskrankheiten.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. Münter, *Über den Einfluß anorganischer Salze auf das Wachstum der Actinomyceten.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 39. 561; C. 1914. I. 692.) Sämtliche Verss. wurden mit den schon früher benutzten Actinomycetenarten in Reagensröhren auf einer Agargelatine folgender Zus. angestellt: 1000 g W., 6 g Dextrose, 4 g Glycerin, 0,5 g Hemialbumin, 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 2 g Asparagin, 0,5 g MgSO_4 , 0,1 g CaCl_2 , 1 Tropfen FeCl_3 -Lsg., 12 g (bei Verss. mit Schwermetallen nur 10 g) Agar, 80 g Gelatine; für Verss. mit Na-Salzen wurden ferner 0,5 g KCl und 1 g K_2HPO_4 zugesetzt, für solche mit K-Salzen 0,5 g NaCl u. 1 g Na_2HPO_4 . Die h. Nährlsg. wurde mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ neutralisiert.

1. Zusatz von 1,5% KCl, NaCl, KNO_3 , NaNO_3 oder Salzgemischen zum Nährboden gestattete noch gutes Wachstum der Actinomyceten, unterdrückte jedoch die Bildung von Sporen schon stark. Nur bei geringen Zusätzen dieser Salze trat Dunkelfärbung des Nährsubstrats ein. KCl veranlaßte eine Beschleunigung des Wachstums gegenüber den anderen Salzen. — Nur Actinomyces S. a. vermochte bei Ggw. von 10% Salzgemisch noch zu wachsen, alle übrigen Impfungen zeigten dabei keine Entw. — Wo K- u. Na-Salze noch gutes Wachstum gestatteten, verhiinderten die entsprechenden Mg-Gaben die Vegetation fast vollständig [MgCl_2 und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$] oder beeinträchtigten sie stark (MgCO_3).

2. Geringe Gaben von Erdalkalien förderten, höhere schädigten das Wachstum und die Ausbildung der Sporen. Ziemlich indifferent sind die schwer l. Carbonate. Der schädlichen Wrkg. größerer Mengen l. Erdalkalien suchen die Actinomyceten durch Ausscheidung als unl. Salze zu begegnen.

3. AgNO_3 unterdrückte das Wachstum der Impfungen fast vollständig. Sehr nachteilig war auch 0,1% Ca als Sulfat oder Chlorid, weniger schädlich HgCl_2 . Am geringsten hinderten von Schwermetallsalzen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und Fe-Salze.

4. Den schädlichen Einfluß hoher Salzgaben oder anorganischer Gifte (CuCl_2) vermochte nur MgSO_4 auszugleichen, während Na_2SO_4 unsicher wirkte, NaNO_3 und NaCl sich meist neutral verhielten, CaCl_2 , abgesehen von MgCl_2 und CuCl_2 bei Actinomyces odorifer u. Act. S. a., die lebenswidrigen Erscheinungen verstärkte.

5. Gutes Wohlbefinden der Individuen bewirkte dunklere Sporenfärbung, so bei Act. odorifer und Act. S. a. von Weiß zu Gelb bis Braun, bei Act. albus I u. II und Act. S. c. von Weiß zu Schwarzgrau. Demgegenüber beförderte Knappheit des Nährsubstrates die Schnelligkeit der Ausbildung der Sporen. — Anhangsweise werden noch kurze Mitteilungen über fragmentarisch gebliebene Versuche, bzgl. Wachstums bei verschiedenen Temp. gemacht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 44. 673—95. 12/1. Halle a. S. Agrik.-chem. Versuchsstation.)

SPIEGEL.

Th. Bokorny, *Fett in der Hefe.* Es wurden Verss. angestellt zwecks Aufklärung über *Fettbildung in der Hefe.* Bei reichlicher Zufuhr von Kohlenhydraten und N, also bei gesteigerter Eiweißbildung, kann der Fettgehalt der Hefe so anreichert werden, daß die Fettgewinnung lobnend wird. O-Zufuhr ist nötig; die Temp. darf nicht zu tief sein. Bei den bisweilen beobachteten enormen Fettanhäufungen in der Hefe handelt es sich stets um in Rückbildung begriffene Hefemassen, welche durch Mangel an Nahrung in abnorme Verhältnisse geraten waren. Qualitativ wird das Fett am besten mit 1/100ig. OsO_4 nachgewiesen. Von Propionsäure aufwärts scheiden alle Fettsäuren (von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ an alle Alkohole und KW-Stoffe usw.) aus OsO_4 Os als schwarzen Nd. aus. Auch Leucin u. Tyrosin geben die Rk. Dagegen wird durch Pepton oder Albumin auch bei längerem Kochen

kein Os abgeschieden. Quantitativ wird das Fett durch Extraktion mit Ä. bestimmt. Man kann binnen wenigen Tagen eine beträchtliche Anhäufung von Os abscheidender Substanz in den Hefezellen beobachten, wenn man Pepton u. Zucker sehr konz. auf dieselben einwirken läßt. (Allgem. Brauer- u. Hopfen-Zeitung 55. 1803—5. 24/12. 1915. Sep.)
SCHÖNFELD.

E. Zettnow, *Einige neue Bakterien*. Es werden fünf neue Arten beschrieben, deren Keime aus der Luft auf Agarplatten gefallen waren, und die als *Bacterium racemosum*, *Micrococcus sensibilis* (hier mußte für die Darst. der Geißeln ein besonderes Verf. ausgearbeitet werden), *Pseudomonas xanthe* (ausgezeichnet durch besondere Länge der Polgeißeln), *Bacterium punctans sulfureum* und *Bacterium punctans flavum* bezeichnet werden. Die beiden letzten sind dadurch interessant, daß sich in den Kolonien auf Gelatine zuweilen eigentümliche, bei durchfallendem Licht schwarze, bei einfallendem weiße, punktförmige Ablagerungen von CaCO_3 bilden. Die Fähigkeit zur Kalkablagerung konnte auch bei einigen anderen Bakterienarten festgestellt werden. Verss., die Bedingungen für das Auftreten der Ablagerungen festzustellen, hatten kein sicheres Ergebnis. Diese beiden Arten peptonisieren Milch langsam, *Micrococcus sensibilis* etwas schneller, während die beiden übrigen Arten sie fast unverändert lassen. — Die eingehenden Angaben morphologischer Natur (besonders sorgfältige Breitenmessungen), sowie über Wachstum auf verschiedenen Nährböden, Verhalten zu Neutralrotagar und Lackmusagar mit verschiedenen Kohlenhydraten müssen im Original nachgesehen werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 209—34. 29/12. 1915. Berlin. Inst. f. Infektionskrankheiten „ROBERT KOCH“.)
SPIEGEL.

R. Heise, *Über die Einwirkung von Ozon auf Mikroorganismen und künstliche Nährsubstrate, als Beitrag zur Kenntnis der Ozonwirkung in Fleischkühlhallen. 1. Mitteilung: Die Einrichtung und Leistung des benutzten Ozonisierapparates und die Einwirkung von Ozon auf Bact. coli commune*. Zu den Verss. diente ozonisierte atmosphärische Luft, die teils ohne weitere Behandlung, teils nach Befreiung von Oxydationsprodd. des N mittels einer Sodalsg. angewendet wurde. Es wurde mit hoher Konzentration des O_3 u. kurzer Einwirkungszeit gearbeitet. Als Nährboden diente Fleischwasserpeptongelatine. Die Verss. ergaben, daß das O_3 nur dann baktericid wirkte, wenn es auf einzeln an der Oberfläche des Nährbodens liegende Keime traf, d. h. wenn die Ozonisierung bald nach der Impfung erfolgte. Wenn sich die Keime zu Kolonien entwickelt hatten, war keine praktisch bemerkenswerte Wrkg. des O_3 vorhanden. Wiederholtes Ozonisieren zeigte dasselbe Ergebnis. Wurden Keime von *Bact. coli* auf Nährgelatine gebracht, die vor der Impfung an der Oberfläche ozonisiert worden waren, so machte sich eine Hemmung des Wachstums bemerkbar, die bei Verwendung von ungereinigtem O_3 stärker war als bei gereinigtem. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 50. 204—31. Dezember [März] 1915.)
BORINSKI.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Müller-Thurgau und A. Osterwaller, *Einfluß teilweiser Entsäuerung und der Temperatur auf den Säureabbau des Weines*. A. Säureabbau in einem Wein bei verschieden starker Entsäuerung. Vff. haben bereits früher (Die Bakterien im Wein und Obstwein u. die dadurch verursachten Veränderungen. G. FISCHER, Jena 1913) die Organismen des Säureabbaus und die Umstände, die ihr Auftreten und Wachstum begünstigen, eingehend untersucht. Vorstehend soll die Einw. verschieden starker Entsäuerung geprüft werden. Es wurden von einem

selbstgekelterten Traubensaft je 1 l in 6 Kolben gefüllt und in 5 davon 0,6, 1,3, 2,0, 2,66 und 4 g CaCO_3 zugefügt. Es wurde öfters geschüttelt und nach 5 Stdn. der Inhalt jedes Kolbens in zwei sterilisierte Gärfaschen von je 500 ccm gefüllt; diese Flaschen wurden mit Gärverschlüssen versehen und bei 11° aufbewahrt, damit der Abbau nicht bereits während der Gärung beginne. Nach Ablauf dieser (Klärung der Weine) wurden die Weine von der Hefe abgezogen, sterilisierte Gärfaschen, von je 300 ccm, damit bis zum Halse gefüllt, mit Gärverschlüssen versehen und bei 15° aufbewahrt. Die Weine klärten sich zunächst vollständig, trübten sich dann bei beginnendem Säureabbau und klärten sich gegen Ende des Vorganges wieder. In den stärker entsäuerten Weinen trat der Abbau schon innerhalb Monatsfrist, bei den wenig oder gar nicht entsäuerten Weinen nach etwa der doppelten Zeit ein. Auch die Dauer des Vorganges war bei diesen Weinen länger als bei jenen, sie schwankte zwischen 10—20 Tagen. Es betrug der Säuregehalt bei den Weinen (g in 1 l Wein):

	Vor der Gärung	Nach der Gärung	Nach dem Säureabbau
Nicht entsäuert . . .	15,00	13,27	8,96
Um 1 $\frac{0}{00}$ entsäuert . . .	14,02	12,30	8,10
„ 2 $\frac{0}{00}$ „ . . .	13,01	11,72	7,35
„ 3 $\frac{0}{00}$ „ . . .	12,00	11,10	6,75
„ 4 $\frac{0}{00}$ „ . . .	11,02	10,35	6,00
„ 6 $\frac{0}{00}$ „ . . .	9,00	8,36	3,97

Während die Säureverminderung bei der alkoh. Gärung infolge des verschiedenen Weinsteingehaltes als Folge des verschiedenen Zusatzes von CaCO_3 ungleich stark war, schwankte die durch den Säureabbau verursachte Säureabnahme nur zwischen 4,2 und 4,39 $\frac{0}{00}$. Daraus, sowie aus den Gehalten an flüchtiger S. u. an Milchsäure ist zu entnehmen, daß nur ein reiner Säureabbau, nicht auch noch Milchsäurestich stattgefunden hat, und daß in allen Fällen eine gleiche Menge Äpfelsäure abgebaut wurde. Die weitere Zus. der Weine war (g in 1 l):

	Flüchtige S. als Essigsäure	Nichtflüch- tige S. als Weinsäure	Milchsäure	Alkohol	Gesamt- zucker als Invertzucker	Extrakt	Weinsäure
Unvergoren	0,42	14,48	0,78	—	128,5	161,12	6,5
Nicht entsäuert	0,48	8,36	3,57	60,74	1,43	26,28	4,57
Um 1 $\frac{0}{00}$ entsäuert	0,52	7,45	3,42	60,50	1,51	25,51	4,0
„ 2 $\frac{0}{00}$ „	0,56	6,65	3,36	60,44	1,57	25,51	3,5
„ 3 $\frac{0}{00}$ „	0,55	6,06	3,14	60,68	1,31	24,92	3,1
„ 4 $\frac{0}{00}$ „	0,49	5,39	3,19	60,86	1,47	24,77	2,6
„ 6 $\frac{0}{00}$ „	0,52	3,32	3,80	60,20	1,61	22,88	0,5

In den vorliegenden Fällen hat das *Bacterium gracile* ausschließlich den Säureabbau vollzogen, in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen der Vf. f.

B. Abhängigkeit des Säureabbaues von der Temperatur. Selbstgekelterter Traubensaft wurde nach der bei 11° erfolgten Gärung in Gärfaschen von je 300 ccm ohne Trübung abgezogen (wie bei A. angegeben); diese Flaschen wurden im PANUMschen Thermostaten bei 4,5—36° aufbewahrt und der Verlauf des Säureabbaues beobachtet. Es zeigte sich, daß der Säureabbau am frühesten bei 20—26° eintrat u. auch am schnellsten verlief; es genügten aber auch Temp.

von 13—17°, um den Säureabbau im Laufe einiger Monate zum Abschlusse zu bringen; Temp. unter 10° erwiesen sich als ungünstig. Bei der Temp. von 34,5 bis 36° fand kein Säureabbau statt. Auch bei diesen Verss. wurde der Säureabbau nur durch *Bacterium gracile* verursacht (vgl. auch nachfolg. Ref.). (Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz 1915. 391—99. Wädenswil. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau. Sep. v. MÜLLER-Thurgau. 6/1. 1916.) RÜHLE.

H. Müller-Thurgau und A. Osterwalder, Acetaldehydbildung in Obstfrüchten. Vf. hatten früher (Landwirtschaftl. Jahrb. d. Schweiz 1914. 480) beobachtet, daß SO_2 in gewissen Säften sofort in die gebundene Form übergeführt und damit unwirksam gemacht wird. Es wurde dies auf das Vorkommen von *Acetaldehyd* zurückgeführt, der auch in einigen Fällen nachgewiesen wurde. Daraufhin wurden Verss. mit Birnen, Äpfeln und Trauben angestellt und dabei besonderer Wert darauf gelegt, den Aldehydgehalt in Birnen und Äpfeln auch bei verschiedener Reife, bei ersteren namentlich auch in teigem Zustande, festzustellen. Es wurde dabei derart verfahren, daß man dem Fruchtsafte sofort nach dem Abpressen SO_2 in Form von *K-Metasulfit* zufügte, und zwar mehr, als vom Safte gebunden werden konnte, und daß man dann nach dem RIPPERSchen Verf. (Schweiz. Lebensmittelbuch, 3. Auflage, Bern 1913. S. 26) den Gehalt an freier u. an gesamer SO_2 feststellte; der Unterschied gab die Menge der gebundenen SO_2 . Es werden dabei Werte erhalten, die nicht genau sein können, da auch der Zucker kleine Mengen SO_2 bindet. Immerhin werden die aus der gebundenen SO_2 zu berechnenden Mengen Aldehyd nicht allzu sehr von den wirklichen Gehalten daran abweichen. Um sicher zu sein, nur Aldehyd zu bestimmen, haben ihn Vf. auch zuvor abdestilliert. Es wurden dabei 2 l frisch abgekelterten Saftes im CO_2 -Strome destilliert. Das Destillat (etwa 250—300 ccm) wurde in sorgfältig gekühlter Vorlage aufgefangen; mit einer kleinen Probe davon wurde stets die LEVINSche Rk. auf *Acetaldehyd*, zuweilen auch die empfindlichere Rk. von RIMINI ausgeführt. Die Hauptmenge des Destillats diente zur Best. der Menge des Aldehyds, wie zuvor angegeben. Die erhaltenen Werte sind aber zu niedrig. Bei weiter fortgesetzter Dest. treten aber Zerss. ein, und es ist nicht ausgeschlossen, daß dabei auch SO_2 -bindende Stoffe entstehen.

Das Ergebnis der Verss. ist, daß *Acetaldehyd* in nennenswerter Menge nur in Birnen gebildet wird, und zwar in der Hauptsache erst beim Teigwerden. Es wurden gefunden bei verschiedenen Sorten Birnen (mg *Acetaldehyd* in 1 l Saft) mit SO_2 bestimmt:

	Im Saft	Im Destillat
Unreif	4	1
Baumreif	18—52	2—17
Lagerreif	54,60	28,30
Teig	110—323	86—202

Bei Äpfeln wurden im Saft 14—52 mg u. im Destillat 1—6 mg *Acetaldehyd* in 1 l Saft gefunden. In den untersuchten Traubensäften konnte kein Aldehyd nachgewiesen werden. Bei Eintritt der Gärung verschwindet der Aldehyd bald (vgl. nachfolg. Ref.). (Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz 1915. 400—7. Wädenswil Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau. Sep. von MÜLLER-THURGAU. 6/1. 1916.) RÜHLE.

H. Müller-Thurgau und A. Osterwalder, Aldehydbildung im Wein während und nach der Gärung. Aus früheren Verss. (Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz

1914. 480) haben Vff. gefolgert, daß bei der alkoh. Gärung Aldehyd als Zwischenprod. auftritt, der unter normalen Umständen sofort in A. umgewandelt wird (vgl. NEUBERG, Die Gärungsvorgänge u. der Zuckermatz der Zelle, Jena, G. FISCHER, 1913, und KOSTYTSCHEW, Ztschr. f. physiol. Ch. 83. 92; C. 1913. I. 1124). Vff. versuchten, durch wiederholten Zusatz von SO_2 den Aldehyd bei der B. sofort zu binden, vor weiterer Umwandlung zu schützen und anzuhäufen. Dazu wurden 4 sterilisierte Traubensäfte mit Reihefe unter Gärverschuß zur Gärung gebracht und in kürzeren oder längeren Zeitabschnitten mit kleineren Mengen K-Metasulfit versetzt. Die daraus frei werdende SO_2 ging schnell in den gebundenen Zustand über, besonders schnell zurzeit der stärksten Gärung. Nach vollendeter Gärung enthielten die Weine beträchtliche Mengen gebundener SO_2 ; in den Destillaten der mit Na_2CO_3 alkal. gemachten Weine wurde der Aldehyd mittels der Rkk. von LEWIN und von RIMINI auch unmittelbar nachgewiesen und auch der Menge nach bestimmt. Damit übereinstimmende Werte ergaben auch Verss. mit Lsgg. von Saccharose und Dextrose und einem Zusatze von Hefeauszug. Auf 100 g vergorenen Zucker enthielten die Destillate der 4 Weine 890, 350, 634 und 454 mg, der Saccharoselsgg. 434 u. 879 mg u. der Dextroselsgg. 583 u. 1180 mg Aldehyd. Hierzu wird bemerkt, daß in die Destillate nur ein Teil des vorhandenen Aldehyds übergegangen ist, und daß nur während eines kleinen Teiles der Gärung freie SO_2 sich vorfand und den entstehenden Aldehyd binden konnte. Die Aldehydbildung findet während der ganzen Dauer der Gärung statt, hängt also nicht mit der sogenannten Selbstgärung der Hefen zusammen. Der Acetaldehyd geht aus der Zerlegung des Zuckers bei der alkoh. Gärung hervor u. erscheint als ein wichtiges Zwischenprod. dieser. — In fertigen Weinen wird auch Aldehyd durch Oxydation des A. gebildet, ein Fehler, der als „Luftgeschmack“ bezeichnet wird. Er kann eintreten beim Lüften des Weines und bei längerem Lagern in nicht vollgefüllten Fässern; er kann durch Umgären oder Zufuhr von SO_2 beseitigt werden. (Vgl. vorsteh. u. nachfolg. Ref.). (Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz 1915. 408—20. Wädenswil. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau. Sep. v. MÜLLER-THURGAU. 6/1. 1916.)

RÜHLE.

H. Müller-Thurgau und A. Osterwalder, *Verhinderung der alkoholischen Gärung in Obst- und Traubensäften durch schweflige Säure*. Vff. (Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz 1914. 449) und andere hatten bereits erkannt, daß die zur Abtötung der Hefen erforderlichen Mengen SO_2 nicht bei allen Säften immer die gleichen sind. Vff. haben deshalb genauere Unterss. hierüber angestellt, deren Ergebnisse sind: In manchen Säften wird ein wesentlicher Teil der eingebrachten SO_2 durch Fruchtaldehyd gebunden und unwirksam gemacht (vgl. vorsteh. Ref.). Aber auch die frei bleibende SO_2 ist von verschiedener Wrkg. Diese hängt ab von der Zahl und Art der beim Einschweifeln vorhandenen Hefezellen u. von der chemischen Zus. des Saftes. Ein höherer Gehalt an Wein- und Äpfelsäure oder Gerbstoff steigert die Wirksamkeit der freien SO_2 , so daß davon weniger erforderlich ist. So kamen Saft aus Gutedel und Saft aus faulen Rauschlingstrauben bei entsprechend 197 u. 168 mg freier SO_2 in 1 l Saft in einem Teile der Gärfaschen noch in Gärung, während in 3 Säften aus frührotem Veltliner, aus Rauschling und aus Sylvaner entsprechend 106, 136 und 134 mg freie SO_2 in 1 l Saft die Gärung vollständig verhinderten. Ferner geriet ein säurearmer Usterapfelsaft noch mit 210 mg freier SO_2 in 1 l Saft in Gärung, während in einem Holzapfelsaft mit 16,3‰ Apfelsäure schon 79 mg die Gärung wenigstens in einem Teile der Gärfaschen verhinderten. Bei den Verss. mit Birnen garte ein Saft noch mit 453 mg, ein anderer mit 82 mg freier SO_2 in 1 l Saft garte nicht.

Gute Ernährungsverhältnisse für die Hefezellen erhöhen deren Widerstands-

kraft. Reicht die eingebrachte SO_2 nicht aus, alle Hefezellen zu töten, können sich diese wieder vermehren und Gärung erzeugen. Es ist nicht richtig (vgl. MARTINAND, Mémoires publiés par la société des agriculteurs de France No. 15. Paris 1911. Seite 15), daß die Gärung erst dann wieder eintreten könne, wenn alle freie SO_2 durch Oxydation in SO_4 übergegangen sei. Ebenso verwerfen Vf. die Anschauung (vgl. MARTINAND, l. c.), daß in SO_2 enthaltendem Traubensaft Aldehyd durch Oxydation von A. gebildet und dadurch SO_2 gebunden und der Eintritt der Gärung ermöglicht werde. Die Verss. der Vf. beweisen vielmehr, daß Hefewachstum und Gärung schon bei Ggw. von, gelegentlich vieler, freier SO_2 beginnen können. Dabei wird ohne Zweifel, namentlich bei größeren Mengen freier SO_2 , die erste Entw. der Hefe durch teilweise Oxydation freier SO_2 unterstützt. Bereits ehe die Gärung deutlich wahrnehmbar ist, wird aber schon infolge der Gärtätigkeit, auf biologischem Wege (vgl. vorsteh. Ref.) u. nicht durch Oxydation, Aldehyd gebildet, der die freie SO_2 schnell bindet u. für den weiteren Verlauf der Gärung wichtiger ist als der Vorgang der Oxydation. Werden Obst- oder Traubensäfte zur vorübergehenden Hintanhaltung der Gärung mit SO_2 oder K-Metasulfit versehen, so verschwindet bei der nachfolgenden Sterilisation ein wesentlicher Teil der freien SO_2 durch einen durch die Wärme gesteigerten Oxydationsvorgang. (Landwirtschaftl. Jahrbuch d. Schweiz 1915. 421—32. Wädenswil. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau. Sep. v. MÜLLER-THURGAU. 6/1. 1916.) RÜHLE.

A. Beythien, *Die Überwachung des Verkehrs mit Müllereierzeugnissen und Backwaren*. Zusammenfassende Besprechung der an Hand eines umfangreichen Untersuchungsmaterials auf dem genannten Gebiete unter den durch den Krieg bedingten Verhältnissen gemachten Erfahrungen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 30. 399—422. 1/12. [30/10.] 1915. Dresden.) RÜHLE.

O. v. Czadek, *Ernährungsversuche mit Finalmehl*. Finalmehl ist eine nach dem Verf. von FINKLER aufgeschlossene Kleie. Ernährungsverss. mit Brot, das unter Zusatz von Finalmehl hergestellt wurde, ergaben, daß ein solches Brot in bezug auf die Nährstoffausnutzung dem Roggenbrot gleichwertig ist. Der Geschmack ist befriedigend; das Brot hält sich im Vergleich zu reinem Kornbrot länger frisch und genußfähig. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 18. 613—22. Nov. 1915.) SCHÖNFELD.

Medizinische Chemie.

Levinsohn, *Das Optochin in der Augenheilkunde*. Ein Überblick über die bisherigen Erfahrungen mit Optochin in der Augenheilkunde, besonders bei Ulcus corneae serpens. (Die Naturwissenschaften 3. 653—56. 3/12. 1915. Berlin.) BORINSKI.

J. Manliu, *Optochin bei Pneumonie*. Es werden 12 Fälle von meist erfolgreicher Pneumoniebehandlung durch Optochin geschildert. Ein wesentlicher Unterschied zwischen basischem u. salzsaurem Salz konnte mit Bestimmtheit nicht festgestellt werden. Das basische Salz schien schonender für Auge und Ohr zu sein. (Berl. klin. Wchschr. 52. 58—60. 17/1. Berlin. I. med. Abt. des Krankenhauses Friedrichshain.) BORINSKI.

Hugo Selter, *Der Wert der Intracutan tuberkulinreaktion bei Meerschweinchen-tuberkulose*. Die Intracutaninjektion mit Tuberkulin ist zur Beschleunigung des Meerschweinchenverss. von verschiedenen Seiten empfohlen worden. Die Ergebnisse von Unterss. über den Wert dieses Verf. werden folgendermaßen zusammen-

gefaßt: Eine positive Rk. ist entscheidend für das Vorhandensein einer angegangenen Tuberkuloseinfektion. Ein negativer Ausfall, selbst nach Verlauf von 3 bis 5 Monaten, besitzt keine Beweiskraft. Das Meerschweinchen ist auf jeden Fall zu sezieren und das Gewicht des ganzen Tieres und der Milz zu bestimmen. Das Verhältnis dieser beiden ist das sicherste Kriterium für eine Tuberkulose. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 77—78. 20/1. Leipzig. Hygien. Inst. d. Univ.) BORINSKI.

Rudolf Kraus, *Über eine Behandlungsmethode des Keuchhustens*. Davon ausgehend, daß der Erreger des Keuchhustens vielleicht ein nicht züchtbares Virus sei, und daß gewissen Eiweißkörpern zweifellos eine therapeutische Wirksamkeit zukommt, hat Vf. das Sputum von am Keuchhusten erkrankten Kindern zu Heilverss. benutzt. Das Sputum, womöglich aus der ersten Periode des konvulsiven Stadiums, wurde in sterilen Petrischalen aufgefangen, gewaschen und nachdem die Abwesenheit von Tuberkelbacillen festgestellt war, mit Ä. vermischt u. in Kolben tagelang auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Darauf wurde der Ä. bei 37° verdampft und die Fl. aerob, anaerob und am Tier auf Sterilität geprüft. Die sterile Fl. wurde subcutan in Dosen von 0,5—1,0 ccm injiziert. Die Heilerfolge waren sehr günstig. (Wien. klin. Wchschr. 28. 1405—7. 23/12. 1915. Buenos-Aires. Bakter. Inst. des Departamento Nacional de Higiene.) BORINSKI.

Siegfried Fränkel und Edine Fürer, *Kritische Studien zur experimentellen Therapie maligner Neoplasmen. I. Mitteilung. Zur Frage der aktiven und passiven Immunisierung und Therapie mit Krebsaft*. Tumoren wurden mit sterilem Kieselgur verrieben und bei 450 Atmosphären auf eine Buchnerpresse gepreßt. Es sollte festgestellt werden, ob der Preßsaft eine therapeutische Wrkg. oder eine immunisierende Wrkg. besitzt. Die Verss. ergaben, daß weder das eine noch das andere der Fall ist. Auch das Serum von mit Preßsaft vorbehandelten Tieren besaß keine therapeutische Wrkg. Ferner wurde gefunden, daß Tumorzellen, die einem Druck von 450 Atmosphären ausgesetzt waren, nicht mehr transplantabel zu sein scheinen. (Wien. klin. Wchschr. 28. 1433—36. 30/12. 1915. Wien. Chem. Lab. der K. K. österr. Gesellsch. f. Erforschung u. Bekämpfung der Krebskrankheit.) BORINSKI.

G. Hoppe-Seyler, *Über die Beziehung des Diabetes insipidus zur Hypophyse und seine Behandlung mit Hypophysenextrakt*. (Vgl. S. 265.) Nachtrag einiger auf den behandelten Gegenstand bezüglichen Arbeiten. (Münch. med. Wchschr. 62. 47. 11/1. Kiel.) BORINSKI.

Pharmazeutische Chemie.

H. Bergmann, *Theazylon, ein neues Diureticum*. Die Beobachtungen von HOFFMANN (Münch. med. Wchschr. 62. 1108; C. 1915. II. 847) werden bestätigt und einige Fälle, in denen sich Theazylon als ein Diureticum von vorzüglicher Wrkg. erwies, geschildert. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 16—17. 6/1. Elberfeld. Innere Abt. d. städt. Krankenhauses.) BORINSKI.

Konrad Liepelt, *Reevalysat, ein wirksames Präparat der frischen Baldrianwurzel*. Reevalysat ist ein aus frischer Baldrianwurzel hergestelltes Dialysat. Bei Neurasthenie und sekundären nervösen Beschwerden hat es sich gut bewährt. Hersteller: JOHANNES BÜRGER, Wernigerode. (Dtsch. med. Wochenschr. 42. 49—50. 13/1. Berlin. Krankenhaus des Zentraldiakonissenhauses „Bethanien“.) BORINSKI.

Freytmuth, *Über Beniform*. Das vom Chem. Inst. Dr. L. OESTREICHER, Berlin W. 35, in den Handel gebrachte Präparat ist ein Gemisch von rund 60%

neutralem Kupferoxydsaccharat und 40% Natriumcitrat, ein hellblaues, krystallinisches, in W. sl., in A. unl. Pulver. Zur Darst. des Beniforms (Patent) löst man 70 g Zucker in möglichst wenig W., trägt festes Kupferhydroxyd in die Lsg. ein, setzt unter Rühren konz. wss. Natronlauge zu, bis das Metalloxyd gel. ist, neutralisiert die Fl. mit Citronensäure und dampft zur Trockne. Der Kupfergehalt beträgt 8,24%. Soll bei Dickdarm- u. Vaginalkatarrhen Anwendung finden. (Apoth.-Ztg. 30. 699. 22/12. 1915. Berlin.)
DÜSTERBEHN.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Venarsen. Das in Nordamerika als Salvarsanersatz angepriesene Venarsen ist in Wahrheit eine künstlich gelb gefärbte Lsg. von 0,2954 g dimethylarsinsäurem Na (Na-Kakodylat). Auf das Salz mit 3 Mol. Krystallwasser berechnet, entspricht diese Menge Salz 0,3950 g mit 0,1384 g Ab, während die „Intravenous Products Co. in Denver, Colo“ 0,2470 g As = 0,6000 g Salz angibt. (Apoth.-Ztg. 30. 699—700. 22/12. 1915.)
DÜSTERBEHN.

C. Mannich, Weinsteinersatz „Tartus“. Dieser von Dr. BENDER und Dr. HOBEIN, München, in den Handel gebrachte Weinsteinersatz besteht aus einem Gemisch von primärem Calciumphosphat u. Gips, in welchem letzterer vorherrscht. (Apoth.-Ztg. 30. 713. 29/12. 1915. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

C. Mannich und F. Schirmer, Glycerinersatzmittel. Lempellin besteht aus einer mit Borsäure haltbar gemachten dünnen Lsg. einer schleimliefernden Substanz. — *Glycerinersatz (technisch und kosmetisch) von Dr. Henkel & Co.* besteht aus mehr oder weniger weit invertiertem Zuckersirup. — Ein Glycerinersatz unbekannter Herkunft erwies sich als eine mit Borsäure haltbar gemachte, etwa 1%ige Lsg. einer schleimigen Substanz. (Apoth.-Ztg. 30. 713—14. 29/12. 1915. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Holzapfel, Bolus gegen Pyozyaneus. Der sterilisierte Bolus-Merck hat sich in der Form einer trocknen Puderbehandlung bei Pyozyaneusinfektionen durchaus bewährt. (Münch. med. Wechschr. 63. 67. 11/1.)
BORINSKI.

Agrikulturchemie.

W. P. Dunbar, Kaliindustrie und Landwirtschaft. Eine ausführliche Besprechung von Verss. und Ergebnissen, welche E. HASELHOFF an anderer Stelle (FÜLLINGS landwirtschaftliche Zeitung) veröffentlicht hat bezüglich der der Landwirtschaft zugefügten Schäden durch Versalzung der Flußläufe. (Gesundheitsingenieur 39. 13—20. 8/1. Hamburg.)
BORINSKI.

F. Honcamp, B. Stau und H. Müllner, Untersuchungen über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit einiger der wichtigsten Wiesengräser. Zwecks Unters. des Futterwertes von Gräsern wurden Fütterungsverss. mit *Lolium perenne* und *italicum*, *Dactylis glomerata*, *Phleum pratense*, *Poa pratensis* und *trivialis*, *Festuca pratensis* u. *rubra* angestellt. Über die Zus. der Gräser, über die erhaltenen Verdauungskoeffizienten usw. orientieren zahlreiche im Original befindliche Tabellen. Die auf Moorböden gewachsenen Gräser liefern ein besseres Futter, als die auf Marschböden gewachsenen. Die unter gleichen Verhältnissen gewachsenen Gräser sind bezüglich ihres Nährwertes als gleichwertig zu betrachten. (Landw. Vers.-Stat. 87. 315—50. 29/11. 1915. Landw. Vers.-Stat. Rostock.)
SCHÖNFELD.

F. Honcamp und H. Zimmermann, *Untersuchungen über die Zusammensetzung einiger Futtergräser aus Deutsch-Ostafrika*. (Mitbearbeitet von M. Reich.) Die Gräser, deren Zus. in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt ist, sind in Deutsch-Ostafrika weit verbreitet.

	H ₂ O	In der Trockensubstanz						
		Roheprotein	Reinweiß	Vom Rohprotein verdaulich	N-freie Extraktstoffe	Rohfett (Ä.-Extrakt)	Rohfaser	Asche
Eragalis superba	8,67	5,56	4,87	76,08	47,59	1,35	34,11	11,39
„ minor	8,88	11,08	11,08	80,72	42,36	1,08	32,30	13,18
Pappophorum scarbum	7,83	13,32	10,74	83,76	41,03	1,84	32,08	11,73
Sporobolus robustus	9,33	6,45	5,29	77,49	45,43	1,17	39,47	7,48
„ spicatus	10,47	11,95	8,69	84,55	44,01	1,45	33,17	9,42
„ Rehmanii	9,55	14,65	11,72	76,59	42,68	1,912	24,26	16,50
Aristida adscensionis L.	8,39	7,80	6,86	50,64	40,74	2,50	38,21	10,75
Cynodon plectostachyum	9,64	11,84	8,35	65,99	—	1,44	29,38	14,48
Chloris virgata	9,43	10,60	10,58	67,63	43,80	1,63	32,53	11,44
„ myriostachya	9,52	7,55	6,91	50,16	42,72	1,18	34,80	13,75
„ Geryana	9,96	6,31	4,83	62,18	45,62	1,22	34,67	12,18
Dactyloctenium aegyptiacum	11,03	11,89	9,22	84,24	41,22	1,36	31,82	13,71
Leptocarydium alopecuroides	8,11	6,69	5,64	71,66	49,50	1,60	31,35	10,86
Digitaria horizontalis	9,50	5,28	5,03	73,51	51,27	1,64	32,17	9,64
Pennisetum ciliare	9,22	9,58	9,03	74,45	40,19	1,70	31,32	17,21

(Landw. Vers.-Stat. 87. 351—63. 29/11. 1915. Landw. Versuchsstation Rostock.)
SCHÖNFELD.

A. Frank, *Über Verwertung der Küchenabfälle für Gewinnung von Trockenfutter und von Fett durch Ausnutzung der abgehenden Hitze der Gasanstalten, sowie anderer industrieller Betriebe*. Vf. weist auf die Möglichkeit und Wichtigkeit einer dauernden Verwertung der Küchenabfälle in Städten hin, die sich derart ausführen ließe, daß das vorhandene Fett durch Behandeln mit h. Wasser ausgeschmolzen und für die Seifenfabrikation nutzbar gemacht wird, worauf die entfetteten Massen unter Benutzung der aus den Retortenöfen oder Regeneratoren entweichenden Abgase ohne besondere Aufwendung für Brennmaterial in ein als Kraftfuttermittel wertvolles „Abfallmehl“ mit 67,3—68,3% Stärkewert (Futtergerste: 67,9%, Weizenkleie: 42,8%) umgewandelt wird. Derartige Anlagen dürften, namentlich in städtischer Verwaltung, abgesehen von ihrer volkswirtschaftlichen Bedeutung, auch in Friedenszeiten ein lohnendes Ergebnis des darauf verwendeten Kapitals gewährleisten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 92. 419—24. 6/12. 1915. Charlottenburg.)
POSNER.

Analytische Chemie.

A. A. Swanson und G. A. Hulett, *Die Bestimmung von in Wässern und Exhalationen gelösten Gasen*. Die Vf. bringen das zu untersuchende W. in einem besonders hierfür konstruierten App. in ein Vakuum und führen durch Schütteln Gleichgewicht zwischen der fl. und gasförmigen Phase herbei. Die Gasphase wird dann nach gasometrischen Methoden analysiert u. aus den Löslichkeitskoeffizienten der Gase unter Berücksichtigung der Temp. ihre Konzentration in W. berechnet.

Die Methode wird auf die Best. von O_2 , CO_2 , N_2 angewandt, und die Resultate werden durch bekannte Methoden kontrolliert. Bei einer Modifikation des Verf. werden die Wässer nicht in ein Vakuum, sondern in eine indifferente Gasatmosphäre gebracht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2490—2500. November [9/9.] 1915. Lab. f. physikal. Chemie, Princeton, New Jersey.) BYK.

G. Hager und J. Kern, *Zur Bestimmung des Kali in Kaliumsalzen nach der Überchlorsäuremethode.* Die Perchlorsäuremethode wurde eingehend geprüft, unter besonderer Berücksichtigung des verwendeten A. und unter Anwendung reiner Salze. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt. Die Löslichkeit des $KClO_4$ in $HClO_4$ -haltigem A. nimmt mit abnehmender Stärke desselben bedeutend zu. Erhöhung des $HClO_4$ -Gehaltes drückt sie herab; ebenso wirken Nebensalze. Je reiner die Kaliumsalze, und je geringer der Gehalt an Nebensalzen ist, desto mehr ist die Anwendung von mindestens 96%ig. A. notwendig. Zur Herst. des $HClO_4$ -haltigen A. ist alkoh. $HClO_4$ anzuwenden, um eine Verdünnung des A. zu vermeiden. Auch hierdurch läßt sich ohne weitergehende Verdünnung des A. ein höherer Gehalt an $HClO_4$ (1%) erreichen, der die Löslichkeit des $KClO_4$ vermindert. Enthalten die Kaliumsalze viel H_2SO_4 , so fallen die Analysenergebnisse zu niedrig aus; das $BaSO_4$ reißt Kaliumsalze mit. Dieser Fehler haftet auch der Platinmethode an. Die Fehler sind bei der K_2SO_4 -Analyse so bedeutend, daß die Unters. am besten nach FINKENER oder FINKENER-NEUBAUER ausgeführt wird. Auch bei sulfathaltigen Kainiten fällt das Resultat zu niedrig aus. (Landw. Vers.-Stat. 87. 365—80. 29/11. 1915. Landw. Versuchsstation Kempen-Rhein.) SCHÖNFELD.

V. Vouk, *Zur Kenntnis der mikrochemischen Chitinreaktion.* Das Verf. der mikrochemischen Chitinreaktion nach VAN WISSELINGH (vgl. Folia microbiologica 3. Heft 3; C. 1915. II. 98) erfordert große Vorsicht und Sorgfalt. Die mühsame Arbeit des Zuschmelzens des Röhrchens und das Erhitzen im Ölbad auf 160° kann man sich dadurch ersparen, daß man die Objekte auf offener Flamme im Becherglase in konz. sd. KOH 20—30 Minuten erhitzt. Dieses Erhitzen auf 110° genügt, um die Umwandlung des Chitins in Chitosan und die rotviolette Färbung mit J-KJ zu erhalten. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 33. 413—15. 25/11. 1915. Bot.-physiol. Inst. Univ. Agram-Zagreb.) SCHÖNFELD.

F. Schaffer, *Untersuchung des „Vollmehls“ durch Färbungsversuche.* Stark verd. Methylenblaulsg. zeigt beim Schütteln mit Mehlen verschiedener Nummern nach dem Absitzen des Mehls verschiedene Farbstärke. Vf. hat die Verdünnung der Methylenblaulsg. und das Mengenverhältnis von Mehl und Farbstofflsg. so eingestellt, daß letztere durch dem Typmuster entsprechendes Vollmehl gerade entfärbt wird. Hellere Mehle bewirken eine geringere Entfärbung. Man verfährt derart, daß man in einem Glaszylinder (3,5 cm innere Weite und 10 cm Höhe) 40 cem Methylenblaulsg. (die Lsg. von 0,1 g in 1 l W. wird $6\frac{1}{2}$ -mal verd.) und 10 g Mehl kräftig schüttelt, bis keine Klümpehen mehr bemerkbar sind (gewöhnlich nach $\frac{1}{2}$ —1 Minute). Man läßt absitzen u. beobachtet, ob die Lsg. noch gefärbt ist. Das Verf. hat sich neben der Probe von PEKAR gut bewährt. Soll die mit Mehl geschüttelte Farbstofflsg. aufgehoben werden, ist Konservierung mit Toluol oder Thymollsg. erforderlich. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 275—76. Lab. des Schweiz. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

G. Bredemann, *Zur Bestimmung des Brandsporengehaltes in Mehl, Kleie und Getreide.* Durch weitere Verss. wurde die Richtigkeit der Methode des Vfs. (vgl.

Landw. Vers.-Stat. 75. 135; C. 1911. II. 642) vollauf bestätigt. (Landw. Vers.-Stat. 87. 241—50. 29/11. 1915.)

SCHÖNFELD.

F. Gothe, *Untersuchung und Beurteilung der Eierteigwaren mittels spezifischer Sera*. Nach einem kurzen Überblick über die chemische Unters. und die daran knüpfende Beurteilung von Teigwaren, sowie über den serologischen Nachweis von Hühnereiweiß bespricht Vf. die Ergebnisse der Arbeit von ARRAGON u. BOENAND (Chem.-Ztg. 37. 1345; C. 1913. II. 2061), die Hühnereiweißantiserum zum Nachweis eines Eigehalten in Teigwaren verwendeten. Das Verf., das Vf. angibt, gestattet, den Ei Gehalt der Teigwaren quantitativ zu ermitteln. — I. Gewinnung, Aus-titrierung und Aufbewahrung der Antisera. Das Impfmateriel wurde in der Weise konserviert, daß der Gesamtinhalt eines frischen Hühnereies gequirlt, abgemessen und mit dem gleichen Raumteil Glycerin versetzt wurde. Diese Lsg. hält sich im Eisschrank unbegrenzt. Für die Einspritzung werden einige ccm mit physiologischer NaCl-Lsg. im Verhältnis 1:10 verd. Zu einer Einspritzung (Kaninchen) dienen je 5 ccm dieser Eiaufschwemmung 1:20. Nach 4—5 Ein-spritzungen zeigte das Serum im allgemeinen brauchbaren Titer, d. h. das Immun-serum erzeugte in der homologen Antigenverdünnung 1:10000—1:20000 eine deutliche Fällung. 8—10 Tage nach der letzten Injektion wurde das Tier aus der Carotis entblutet, das Serum durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen auf 56° inaktiviert und zur Konservierung mit 0,1% Diaphlerin versetzt. Die Aus-titrierung der Sera geschah 14 Tage nach der endgültigen Blutentnahme. Das Hühnereiantiserum reagierte sowohl mit dem Antigen der Vorbehandlung als auch mit der Eiklar- u. Eidotter-lsg. getrennt. Wegen der Ausführung im einzelnen vgl. Original.

II. Die quantitative Best. der Eissubstanz in Teigwaren. 4 g der gesiebten Teigware werden im 100 ccm-Kolben mit steriler physiologischer NaCl-Lsg. gleichmäßig verteilt und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Dann wird zur Marke aufgefüllt, gemischt und in einen 100 ccm-Zylinder filtriert; die ersten 30 ccm werden verworfen und vom Restfiltrat 4 ccm in ein Schleuderröhrchen pipettiert. Nach Hinzufügen von 1 ccm eines im Verhältnis 1:5 verd. Hühnerei-antisera (Titer etwa 1:10000—1:20000) werden die Röhrchen mit Gummi-stopfen verschlossen, gemischt, 60 Minuten im Brutschrank bei 37° belassen und dann 5 Minuten mit 3000 Umdrehungen in der Minute geschleudert. Die Verss. mit Teigwaren bekannten Eigehalten lassen erkennen, daß ein Ei Gehalt von 100 g auf ein Pfund Mehl durch eine Präcipitathöhe von 32,5 cmm angezeigt wird, und daß die Schichthöhen der Eiverringerung entsprechend abnehmen. Die Schleuder-röhrchen, deren Form an einer Abbildung ersichtlich gemacht wird, sind bei der Firma KARL STELLING in Hamburg erhältlich.

III. Prüfung auf Eigelb und Eiweiß. UHLENHUTH fand bereits, daß die Eiweißstoffe des Eies, das Eigelb u. das Eiweiß, sicher voneinander unterschieden werden können. Es gelang Vf. auch, sowohl Eiklarantiserum als auch Eigelbantiserum zu gewinnen, die streng spezifisch reagierten, ersteres also nur mit dem Eiklar, letzteres nur mit dem Eigelb, u. somit die Entscheidung ermöglichten, ob eine Teigware unter Verwendung des Gesamtinhaltes von Eiern hergestellt war oder nicht. — Die Unters. von Eierteigwaren des Handels ergab, daß der Mindest-gehalt von zwei Eiern auf ein Pfund Mehl (Beschuß der deutschen Nahrungs-mittelchemiker vom Jahre 1902) und die Mindestforderung des schweizerischen Bundesrats vom Jahre 1914 (150 g Eimasse auf 1 kg Mehl) niemals auch nur an-nähernd erreicht wurde. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 30. 389—99. 1/12. [5/10.] 1915. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)

RÜHELE.

E. Philippe, *Die Bestimmung des Kaffeeins in Tee nach dem Sublimierverfahren*. III. Mitteilung, 2. Teil. (1. vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 177; C. 1915.

II. 1217.) Es wird zunächst auf das eingehendste das *Verf. zur Best. des Kaffees im Tee* nochmals erörtert und anschließend die Unters. von 39 Teemustern auf Gehalt an W., Kaffeeu u. Stengelteilen besprochen, deren Ergebnisse in einer Tabelle zusammengefaßt sind. Der Wassergehalt schwankte zwischen 6,87 u. 13,85%, er betrug im Mittel 9,12%; es hat sich dabei bei den verschiedenen Mustern hinsichtlich deren Herkunft eine gewisse Regelmäßigkeit herausgestellt, so daß vorbehaltlich umfassender Unterss. vielleicht möglich sein wird, den Trockenverlust eines Tees als Hilfsmittel zur Best. seiner Herkunft mit heranzuziehen. Der Kaffeingehalt bezogen auf lufttrockenen Tee und auf wasserfreies Kaffeein schwankte zwischen 1,56 und 3,93%; bei der Umrechnung des Gehaltes an wasserfreiem Kaffeein auf Kaffeein + $1\text{H}_2\text{O}$ ergaben sich Unterschiede zwischen 0,14 u. 0,36%. Es hat sich bei den Unterss. herausgestellt, daß bei der Kaffeeinbest. in Tee auf die Ätherausschüttlung verzichtet werden kann. Gegenüber MÜLLER-HOESSLY (vgl. nachfolg. Ref.) bemerkt Vf., daß sich der Ersatz der Wasserkühlung durch Luftkühlung bei der Sublimation von Kaffeein als ungenügend erweisen dürfte, weil dieses erst bei 177 bis 178° sublimiert; auch den Ersatz der Glasschalen durch Nickelschalen beim Sublimieren hält Vf. nicht für einen Vorteil, weil dadurch die Möglichkeit entfällt, den Vorgang zu verfolgen.

Die Zahlen für den Gehalt an Stengelteilen sind von BESSON (Chem.-Ztg. 35. 813; C. 1911. II. 1608) zur Verfügung gestellt worden; sie schwanken zwischen 0,5 und 37%. Ein hoher Stengelgehalt wird im allgemeinen einen Tee dahin beeinflussen, daß dessen Kaffeingehalt mehr oder weniger stark herabgedrückt wird, u. zwar um so mehr, je kaffeeinärmer die Stengel gegenüber dem stengelreichen Tee sind. Ein Anhalt für die Beurteilung von Tee im Hinblick auf dessen Kaffeingehalt wird aber aus der Best. des Stengelgehaltes kaum zu gewinnen sein. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 233—47. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: F. SCHAFFER].) RÜHLE.

E. Müller-Hoessly, Über die Bestimmung der Salicylsäure in Konfitüren. Die Verf. von HEINTZ und LIMPRICH (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 706; C. 1913. II. 620) u. von SERGER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. 319; C. 1914. I. 1527), ersteres gibt nur etwa 17%, letzteres 80—85% der vorhandenen Salicylsäure, sind zu einer raschen, orientierenden Vorprüfung verwendbar. An genaueren Verf. stehen das Titrationsverf. von v. FELLEBERG (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 1. 139; Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 63; C. 1910. II. 840) und das Verf. von PHILIPPE (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 41; C. 1912. II. 82) zur Verfügung. Ersteres ist aber ziemlich umständlich und rechnet mit mehreren Korrekturen; für letzteres ist ein besonderer App. erforderlich, der aber entbehrlich wird, wenn man statt der Wasserkühlung Luftkühlung anwendet. Vf. hat auch beim Sublimieren die Glasschalen durch Nickelschalen ersetzt (vgl. vorsteh. Ref.) durch diese Abänderungen leidet die Genauigkeit des Sublimierverf. nicht. Bei Verss. mit bekannten Einwagen von Salicylsäure, Benzoesäure und Saccharin findet Vf. wieder entsprechend 98,6, 99,5 und 96,7%. Bedeutender als diese kleinen Verluste ist die Salicylsäuremenge, die bei der Vorbehandlung der M. mit Bleiessig und Citrat durch die Ndd. zurückbehalten wird, und die nach v. FELLEBERG (l. c.) etwa 10% beträgt und von diesem auch bei seinem Verf. durch eine entsprechende Korrektur nach Möglichkeit ausgeschaltet wird. Da bei dem Sublimationsverf. die Konfitüren in gleicher Weise vorbehandelt werden, muß auch hier das Ergebnis um 10% zu niedrig ausfallen; dieser Verlust ist von PHILIPPE (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 351; C. 1914. I. 576) nicht berücksichtigt worden. Für die Praxis erscheint nach vorstehendem am geeignetsten 1. colorimetrische Vorprüfung, und 2., wenn nötig, Kontrolle des Ergebnisses nach

dem Sublimationsverf. von PHILIPPE (l. c.) unter Berücksichtigung der angegebenen Korrektur oder nach v. FELLEBERG (l. c.). (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 251—53.) RÜHLE.

F. Schaffer, *Bestimmung des Wassergehaltes im Brot*. Es wird empfohlen, das W. mit Petroleum (200 ccm u. 25 g Brot) abzutreiben und zu messen. Die Probe- nahme geschieht derart, daß die Brote durch Längs- und Querschnitte geviertelt werden, und von den entstandenen Schnittflächen je eine Schicht von 0,5—1 cm Dicke abgeschnitten, in Würfel zerkleinert und möglichst gut gemischt wird. 25 g des so zerkleinerten Brotes dienen zu einer Best. Bestst. des Säuregrades zeigen, daß er je nach dem verwendeten Fermente erheblich schwanken kann (bei 5 Proben frischen Brotes zwischen 2,0 und 5,0). Über Vergleichsbestst. des Wassergehaltes durch unmittelbares Trocknen und durch Dest. vgl. GURY, Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4. 113; C. 1913. II. 312. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 276—77. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

S. Tijnstra und M. Kaufmann, *Käseuntersuchung und Garantie für den Fett- gehalt in der Trockensubstanz des Käses*. Die GERBER-v. GULIKsche Methode ist als *Fettbestimmungsmethode* für Massenunterss. sehr geeignet; der Fehler beträgt bis zu 0,3%. Bei der *Best. des Wassergehaltes* von Käse erreicht der Fehler bis 0,2%. Zwischen mehreren Bestst. des Fettgehaltes im Trockenstoff des Käses be- trägt die Differenz nicht mehr als 1%. Bei der Wasserbest. verursacht Erhitzen auf 110° keinen Fehler infolge von Oxydation oder Zers. Käse ohne Rinde ist als homogen zus. anzusehen. Käse vom gleichen Trog besitzen praktisch denselben Fettgehalt in der Trockensubstanz. Bei der Unters. von frisch bereitetem Käse ist zu berücksichtigen, daß der wahre Fettgehalt der Trockensubstanz um 0,5 bis 2% niedriger sein kann, als in der mit dem Stecher entnommenen Probe. Bei Übernahme einer Garantie für den Fettgehalt ist zu berücksichtigen, daß der Fett- gehalt bei der Reifung um 1—1,5% zurückgehen kann. Um Käse nach dem Fett- gehalt zu beurteilen, kann man von dem Verhältnis Fettgehalt : Trockensubstanz Gebrauch machen. (Chemisch Weekblad 12. 1052—63. 27/11. 1915. Leeuwarden.) SCHÖNFELD.

F. Schaffer und E. Gury, *Über den Nachweis und die Bestimmung von Citronen- säure im Wein*. Vf. haben das Verf. von DENIGÈS abgeändert und damit ermög- licht, die Menge der Ndd. einfach und genügend genau zu bestimmen. Es wird derart verfahren, daß man 25 ccm Wein mit verd. NH_3 schwach alkal. macht, auf mindestens 10 ccm eindampft, dann mit 10 ccm einer etwa 7%ig. CuSO_4 -Lsg. ver- setzt und wieder auf 10—15 ccm eindampft. Nach dem Erkalten füllt man auf 25 ccm auf, filtriert und erhitzt 10 ccm des Filtrates mit 1—1,5 ccm Mercurisulfat- lsg. (5 g HgO , 20 ccm konz. H_2SO_4 und 100 ccm W.) nach DENIGÈS (Ztschr. f. anal. Ch. 38. 718) zum Sieden. Nach dem Erkalten filtriert man unter Nachwaschen, erhitzt zum Sieden und oxydiert noch heiß mit einer 1%ig. KMnO_4 -Lsg., bis eine leichte Braunfärbung entsteht, die man mit wenig 1%ig. H_2O_2 wieder entfernt. Den Nd. schlundert man in einem graduierten Schleuderröhrchen während 5 Min. bei 1000—1200 Umdrehungen in der Minute; hierzu verwendeten Vf. entweder das Mellimeter von THÖNI (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 25. 490; C. 1913. I. 2182) oder die Schleuderröhrchen von v. FELLEBERG (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 3. 213; C. 1912. II. 1850). Die erhaltene Menge cmm multipliziert mit 0,021 gibt den Citronensäuregehalt in g in 1 l Wein. Es gelang nicht, die nach dem ursprünglichen Verfahren von DENIGÈS und die nach dem von BAIER und NEUMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 29. 410; C. 1915. II. 205) abgeänderten Verf. von DENIGÈS erhaltenen Ndd. in gleicher Weise zu einer quan-

titativen Best. zu verwenden. (Vgl. auch KUNZ, Arch. f. Chemie u. Mikroskopie in ihrer Anwendung a. d. öffentl. Verw.-Dienst 1914. Heft 6; C. 1915. I. 99.) (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 247—51. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes.)

RÜHLE.

Th. von Fellenberg. *Über minderwertige Zimte. Eine colorimetrische Bestimmungsmethode des Zimtaldehyds in Zimt.* I. Über minderwertige Zimte. Sie werden zunächst von botanischer Seite aus besprochen. Bei der lebensmittelchemischen Unters. der Gewürze kommt es gelegentlich darauf an, nicht nur festzustellen, ob ein in botanischem Sinne reines Gewürz vorliegt, sondern auch darauf, ob das Gewürz die ihm eigentümlichen Geruch- u. Geschmackstoffe enthält, bezw. in genügender Menge enthält. Nach TSCHIRCH (Handbuch der Pharmakognosie, II. Teil, 1268) steht der Wert einer Zimtrinde im umgekehrten Verhältnisse zu der Menge seiner Schleinzellen u. im direkten zu der Zahl der Ölzellen. Indes darf man einen Zimt nicht von vornherein als minderwertig einschätzen, wenn er schleimig ist. Vf. erscheint es angezeigt, die Beurteilung nicht mehr nur auf die Menge der äth. Öle, sondern in erster Linie auf deren eigenartigsten Bestandteil, den *Zimtaldehyd*, zu begründen. Bei den untersuchten Zimten ist ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Schleim und dem Gehalt an äth. Ölen oder Zimtaldehyd nicht zu erkennen.

II. Eine colorimetrische Bestimmung des Zimtaldehyds in Zimt. Es werden zunächst die Grundlagen des Verf. erörtert. Die colorimetrische Best. ist begründet auf der Farbe, die Zimtaldehyd mit konz. H_2SO_4 und *Isobutylalkohol*, der durch die Einw. der H_2SO_4 in *Isobutylene* übergeht (vgl. Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 1. 311; C. 1911. I. 1254), gibt. Die erforderlichen Lsgg. sind: 1. Zimtaldehydsg. von 2% Zimtaldehyd in 38%ig. A. (40 Tle. A. von 95% auf 100 Tle. verd.), hergestellt durch Lösen von $\frac{20}{n}$ g Zimtaldehydbisulfitverb. zum

Liter, wobei n den Gehalt der Bisulfitverb. an Zimtaldehyd bedeutet. Die Bisulfitverb. und die Typlsg. sind im Gegensatz zu reinem Zimtaldehyd recht haltbar (nach 4 Wochen war noch keine Veränderung bemerkbar). Ggw. von etwas Benzaldehyd in der Typlsg. wirkt nicht schädlich. Der Gehalt der Bisulfitverb. an Zimtaldehyd wird durch Bromjodtitration bestimmt. Es werden etwa 0,1 g der Bisulfitverb. mit 100 ccm $\frac{1}{60}$ -n. Bromat-Bromitlg. und 10 ccm konz. HCl versetzt; nach 20 Minuten fügt man 3 ccm 10%ig. KJ-Lsg. hinzu und titriert wie üblich; Verbrauch auf 1 Mol. der Bisulfitverb. 4 Atome Br. Ferner werden etwa 1 g der Bisulfitverb. mit 50 ccm $\frac{1}{50}$ -n. Jodlsg. und 2 ccm konz. HCl versetzt u. 6—7 Min. bei 50° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird wie üblich zurücktitriert. Verbrauch auf 1 Mol. Bisulfitverb. 2 Mol. Jod. Bei der reinen Bisulfitverb. muß der Bromverbrauch doppelt so groß sein, wie der Jodverbrauch. 1000 ccm n. (BrJ)-Lsg. entsprechen $\frac{132,1}{2}$ g Zimtaldehyd. — 2. Etwa 38%ig. A. — 3. 5%ig. Lsg. von Iso-

butylalkohol in 95%ig. A. — Es wird wie folgt verfahren: 1 g Zimt versetzt man in einem 400 ccm-Kolben mit 40 ccm 95%ig. A. und hält am absteigenden Kühler 10 Min. ganz schwach im Sieden; vorgelegt wird ein 100 ccm-Meßkölbchen. Dann destilliert man den Rest des A. bis auf 5—10 ccm ab, fügt 100 ccm w. ausgekochtes W. hinzu und destilliert ziemlich schnell ab, bis das Destillat mit dem zuerst übergegangenem A. nahezu 100 ccm beträgt, und ergänzt es auf 100 ccm. 5 ccm des Destillats versetzt man in einem 100 ccm-Meßkölbchen mit 2 ccm Isobutylalkohollsg. und 3 ccm 38%ig. A., gibt vorsichtig 20 ccm konz. H_2SO_4 zu, schwenkt um und läßt $\frac{3}{4}$ Stdn. stehen. Ebenso werden 5 ccm der Typlsg. behandelt. Nach $\frac{3}{4}$ Stdn. vergleicht man die Färbungen im Colorimeter, am besten in dem von DUBOSQ. Je nach Bedürfnis kann man mit verd. H_2SO_4 (2 Raumteile konz. H_2SO_4

und 1 Raumteil W.) verdünnen. Die erhaltene Farbstärke multipliziert man mit 2 und liest in der beigegebenen Tabelle den dazu gehörigen Prozentgehalt an Zimtaldehyd ab; beträgt die Farbstärke 0,85 mal derjenigen des Typs, so ist $2 \times 0,85 = 1,70$, entsprechend 1,76% Zimtaldehyd. Je schwächer eine Färbung ist, desto mehr zieht sie nach gelblich, je stärker, desto mehr nach blau hin; deshalb muß auch das Ansteigen der Farbstärke mit der Konzentration nicht ganz gleich verlaufen, wie die bereits genannte Tabelle zeigt, in der die Farbstärke (F) 2 dem Gehalte an Zimtaldehyd (Z) der Typsfg. von 2% gleichgesetzt ist. Die Tabelle ist:

F	% Z	F	% Z	F	% Z
0,2	0,24	1,4	1,48	2,4	2,35
0,4	0,45	1,6	1,67	2,6	2,52
0,6	0,65	1,8	1,85	2,8	2,70
0,8	0,86	2,0	2,0	3,0	2,90
1,0	1,07	2,2	2,18	3,2	3,09
1,2	1,28				

Bei den untersuchten Ceylonzimenten (9 Proben) betrug der Gehalt an Zimtaldehyd 1,31—1,84, im Mittel 1,64%, bei Cassiazimt (7 Proben) 1,23—2,77, im Mittel 1,77%. Eine Probe Zimtblüten enthielt 3,73%. Der nach dem „Schweizerischen Lebensmittelbuche“, 2. Auflage, erforderliche Mindestgehalt an äth. Ölen von 1% erscheint zu niedrig gegriffen. Auch sollte nicht nur ein Mindestgehalt an äth. Ölen verlangt werden, sondern auch an Zimtaldehyd, für den die Mindestgrenze auf 1,2% festgesetzt werden sollte. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 254—66. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: F. SCHAFFER.] RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Eine colorimetrische Bestimmungsmethode von Vanillin in Vanille*. Es werden zunächst die Grundlagen des Verf. erörtert; die colorimetrische Best. ist ebenso wie die des Zimtaldehyds (vgl. vorst. Ref.) begründet auf der Färbung, die Vanillin mit konz. H_2SO_4 und Isobutylalkohol gibt. Weiterhin wird noch an Hand von Verss. die Verteilung des Vanillins in der Vanillefrucht besprochen, deren Kenntnis für die Probenahme von Bedeutung ist. Es hat sich gezeigt, daß in linearer Richtung das Mittelstück ziemlich genau dem mittleren Gehalte der ganzen Frucht entspricht; bei Entnahme einer Durchschnittsprobe wird man danach entweder das Mittelstück oder zwei von der Mitte gleich weit entfernte Stücke oder zwei solche Stücke zusammen mit dem Mittelstück entnehmen. Hinsichtlich der Verteilung im Querschnitte hat sich gezeigt, daß die äußeren Teile, zu etwa 30% der Gesamtfrucht angenommen, prozentual nicht wesentlich mehr Vanillin enthalten, als der übrige Rest von etwa 70%. — Es wird wie folgt verfahren: Die Vanillefrucht wird roh gewogen und mit der Scheere derart in mehrere Stücke zerschnitten, daß eine Durchschnittsprobe von etwa 1 g entnommen werden kann (s. vorst. Ref.), sie wird genau gewogen und in Querscheiben von etwa 1—2 mm Dicke, die noch an einer Stelle zusammenhängen sollen, geschnitten. Man extrahiert nun unter vier Malen mit zusammen 90 ccm W. am Rückfußkühler, indem man jedesmal 3—5 Min. kocht und den etwas erkalteten Auszug durch einen Trichter ohne Filter in einen 100 ccm-Meßkolben gibt. Zum Schlusse knetet man die Probe mehrmals mit einigen ccm W. aus. Der erhaltene braune Auszug wird zur Marke aufgefüllt und mit 0,5 g Kieselgur anhaltend kräftig geschüttelt und filtriert. 50 ccm dieses Filtrats werden fünfmal mit alkoholfreiem Ä. ausgeschüttelt, indem man das erste Mal 50, dann je 25 ccm Ä. verwendet. Die äth. Lsg. wird mit etwas $CaCl_2$ versetzt, nach 5—10 Min. filtriert, der Ä. abdestilliert u. durch Einblasen von Luft die Reste des Ä. entfernt. Dann

setzt man etwa 30 ccm Wasser hinzu, erwärmt auf 50–60°, um das Vanillin von Wachsteilchen zu lösen, gießt die Lsg. in ein 100 ccm-Kölbchen, füllt zur Marke auf und filtriert. Das Filtrat dient zur Farbenrk. Als Vergleichslsg. dient eine wss. Lsg. von 0,1 g reinem Vanillin (F. 80–81°) in 1 l, als Reagens eine 1%ige Lsg. von Isobutylalkohol in 95%ig. A. Man versetzt 5 ccm der zu untersuchenden Lsg. in einem 100 ccm-Meßkölbchen mit 5 ccm der Isobutylalkohollsg., läßt vorsichtig 20 ccm reine konz. H_2SO_4 zufließen, schwenkt um und läßt $\frac{3}{4}$ Std. stehen. Ebenso werden 5 ccm der Typlsg. behandelt. Je nach Belieben kann man die entstandenen Färbungen mit verd. H_2SO_4 (1 Raumteil konz. H_2SO_4 und 1 Raumteil W.) verdünnen. Der Vanillingehalt beträgt $\frac{4a}{g}$, worin a den in 5 ccm der Endlsg. gefundenen mg Vanillin u. g dem Gewichte der angewendeten Vanille in g entspricht. a wird aus der Farbstärke, bezogen auf Typlsg. = 1, nach folgender Tabelle gefunden:

Farbstärke	mg Vanillin in 5 ccm Lsg.	Farbstärke	mg Vanillin in 5 ccm Lsg.
0,2	0,101	1,0	0,500
0,4	0,206	1,2	0,612
0,6	0,310	1,4	0,737
0,8	0,405	1,6	0,860
		1,8	0,982

Bei Vanille, die der Fälschung durch Überziehen mit Vanillin verdächtig ist, wird empfohlen, Vanillinbest. in den äußeren Schichten und im Innern getrennt vorzunehmen. Normale Vanille zeigt dabei keine großen Unterschiede, wenn die äußere Schicht etwa 30% der Gesamtfucht beträgt. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 267–74. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: F. SCHAFER.])

RÜHLE.

Julius Franzos, *Beitrag zur Ermittlung eines Phenolglucuronsäureharnes*. Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß ein zuckerfreier Harn, welcher eine gepaarte Glucuronsäure enthielt, durch einen 10%ig. Zusatz von Bleiessig von dieser noch nicht befreit wurde, daß es vielmehr eines 20%ig. Zusatzes von Bleiessig bedürfte, um die vorhandene Linksdrehung des Harnes zu beseitigen. Vf. empfiehlt daher, den zu polarisierenden Zuckerharn stets mit 20% Bleiessig zu versetzen, um sicher zu sein, daß etwa vorhandene gepaarte Glucuronsäuren entfernt werden. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 53. 433–34. 25/12. 1915. Prag. Lab. d. Einhornapotheke.)

DÜSTERBEHN.

C. van Wisselingh, *Über den Nachweis des Gerbstoffes in der Pflanze und über seine physiologische Bedeutung*. Die Hauptergebnisse dieser Arbeit sind in C. 1910. I. 1730 referiert; nachzutragen ist folgendes: Bei Spirogyra kommt der Gerbstoff in der Zellflüssigkeit u. nicht im Protoplasma oder in der Zellwand vor. Gegen Reagenzien verhält er sich dem Tannin sehr ähnlich. Bei der mikrochemischen Unters. müssen die Gerbstoffreagenzien unter ganz bestimmten Bedingungen angewandt werden. Um den Gerbstoff mittels J-KJ-Lsg. nachzuweisen, behandelt man die durch Erwärmen in W. auf 60° abgetöteten Spirogyrazellen mit der Lsg. und nach einiger Zeit mit dest. W.; der Kern mit den Nucleolen färben sich dunkelrotviolett. *Cu-Acetat* eignet sich infolge seiner Giftigkeit nicht zur Auffindung des Sitzes des Gerbstoffes. Sehr ungünstige Resultate erhielt Vf. mit *Methylenblau*. Es wurde ferner der schädliche Einfluß von *Antipyrin* und *Kaffein* auf das Wachstum der Zellen untersucht. Durch größere Gaben wurde das Wachstum völlig gehemmt. Bei kurzer Einw. (10 Min.) wurde ein schädlicher Einfluß nicht beobachtet. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 1349–55. 18/9. 1915.) SCHÖNF.

C. van Wisselingh, *Intervitale Niederschläge*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. hat bei Spirogyra, bei Crassulaceenblättern usw. die mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Antipyrin, Kaffein und anderen basischen Stoffen erhaltenen Ndd. untersucht und gefunden, daß es sich um *Gerbstoffniederschläge* handelt. Die Ndd. bestehen aus dickfl. Tröpfchen, welche BROWNSCHE Bewegung zeigen und sich langsam in große farblose Kugeln umwandeln. Die Ndd. entstehen in der Zellflüssigkeit und nicht im Zytoplasma, wie BOKORNY annimmt. Nach manchen Forschern zeigen die intervitalen Ndd. Eiweißrkk. Mit Ausnahme der Rk. mit H_2SO_4 und Zucker eignen sich die Eiweißrkk. nicht zur mkr. Unters. Mit H_2SO_4 (85,5%) u. Zucker färben sich bei Spirogyra die Protoplasten hellrot, die Nucleolen dunkler. Zum indirekten *Eiweißnachweis* bei mikrochemischen Unters. eignet sich die Rk. mit Tannin- und J-KJ-Lsg. Behandelt man Eiweiß in Tanninlsg. mit J-KJ, so erhält man eine violette Färbung. Die Rk. läßt sich bei Spirogyra anwenden, eine Gerbstofflsg. ist aber unnötig, da die Zellflüssigkeit gerbstoffhaltig ist. Bei den erhaltenen intervitalen Ndd. konnte Vf. mit keinem einzigen Reagens Eiweiß nachweisen. In aus Spirogyrozellen dargestellten Eiweiß-Gerbstoffnnd. kann man aber sowohl Eiweiß wie Gerbstoff nachweisen. Die intervitalen Ndd. mit basischen Stoffen können also weder Eiweiß- noch Eiweiß-Gerbstoffnnd. sein. Die Angaben von PFEFFER über die Fällung des Gerbstoffes in lebenden Zellen mit *Methylenblau* sind nach Untersuchungen des Vfs. unrichtig. Methylenblau ist als Gerbstoffreagens unbrauchbar und für das Leben äußerst schädlich. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 1355—59. 18/9. 1915.) SCHÖNFELD.

K. Gorter, *Mitteilungen über Kautschuk*. IV. *Der Viscositätsindex zur vorläufigen Beurteilung der Qualität*. Das Viscosimeter von OSTWALD ist für praktische Unters. zu unständlich. Zur Best. der Viscosität verwendet Vf. eine Pipette mit 10 cm langem, capillarem Ausflußrohr, dessen Öffnung einen Durchmesser von 1,42 mm besitzt. Die Grundzahl des Viscosimeters ist 9,8 bei 26°. Die Pipette hat zwischen den beiden Teilstriichen 1 Vol. von 15 ccm. Sie paßt auf einen Erlenmeyerkolben von 150 ccm. 1 g Kautschuk wird in einer braunen Flasche mit 120 ccm Bzl. (thiophenhaltig) geschüttelt u. nach 24 Stdn. durch Watte filtriert. Nach Best. der Konzentration der Lsg. wird die Viscosität bestimmt. Die Bestst. sind ebenso gut brauchbar für praktische Zwecke wie die nach OSTWALD ausgeführten. Dies folgt daraus, daß die Ausflußzeiten für beide Viscosimeter in einem praktisch konstanten Verhältnis zueinander stehen. Die relative Viscosität einer Kautschuklösung ist gleich der Ausflußzeit, geteilt durch die Grundzahl des Viscosimeters für das verwendete Lösungsmittel. Geeicht wird das Viscosimeter durch Best. der Grundzahl. Die Viscositätszahl einer Kautschuklsg. ist von den Dimensionen des verwendeten Viscosimeters abhängig. Um vergleichbare Werte zu erhalten, muß also stets derselbe App. verwendet werden. Die Logarithmen der Viscositäten im Verhältnis zu der Konz. der Lsgg. liegen praktisch auf einer nach rechts laufenden Linie, die durch einen Punkt geht, der auf einem Abstand von 0,3—0 (Ursprung der Koordinaten) liegt. Dies gilt für Heveakautschuk. Auf diese Eigenschaft wurde eine einfache praktische Methode gegründet, um praktisch den Log. der Viscosität einer 1%ig. Lsg. abzuleiten. Dieser Log. wird *Viscositätsindex* (V.-I.) genannt. V.-I. ist ein Maß für die Qualität von Kautschuk; je höher V.-I., desto besser ist das Produkt. Der Faktor, mit dem der V.-I. multipliziert werden muß, um die Zugfestigkeit zu bekommen, ist gleich 70. Die Viscositätszahl von FOL ist kein direkter Maßstab für die Qualität von Kautschuk. Bei Viscositätsbestst. ist es nicht notwendig, die Temp. mit Hilfe eines Thermostaten konstant zu halten. Denn für die Qualitätsbeurteilung ist nicht die Viscosität, sondern V.-I. maßgebend. Letztere Größe ist aber viel weniger von der Temp. abhängig, als die Viscosität; für je 1° ändert sich der Log.

um 0,005. (Departament van Landbouw, Nijverheid en Handel, Mededeelingen over Rubber. N. 4. Sep. vom Vf. 51 Seiten. 1915.) SCHÖNFELD.

Otto Buijwid, *Eine neue Methode zur Bestimmung von Bakterienmengen*. Von einer auf chemisch-analytischer Wage gewogenen Schrägagarkultur werden mittels eines dünnen, gebogenen, am Ende zugeschmolzenen Glasröhrchens 5—12 mg entnommen und, durch Rückwägung genau bestimmt, in einem kleinen Glaszylinder mit 10 ccm physiologischer NaCl-Lsg. oder 0,5% ig. Phenollsg. zu einer gleichmäßigen Aufschwemmung „a“ geschüttelt. Der Rest der Kultur wird mit 2—3 ccm Abspüllsg. aufgeschwemmt, der sorgfältig abgespülte Bakterienrasen bis zu 4 oder 5 ccm mit der Abspüllsg. vermischt, und so die Trübung „b“ hergestellt, deren Volumen genau zu messen ist. Hiervon wird nun mittels einer in $\frac{1}{100}$ ccm geteilten Pipette vorsichtig so viel in einen physikalisch mit dem von a übereinstimmenden, mit 10 ccm Abfällsg. beschickten Zylinder „c“ gegeben, bis dessen Trübung = a ist. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 286—88. 29/12. 1915. Krakau. Serotherapie. Inst.) SPIEGEL.

Vladimir Busila, *Ein thermolabiler syphilitischer „Immunkörper“*. Modifikation der Technik der Wassermannschen Reaktion. In Blut und Cerebrospinalfl. der Luetiker finden sich zwei „Reagine“, von denen eins bei 30 Minuten langem Erhitzen auf 56° stabil, das andere labil ist. Beide können nebeneinander vorhanden sein oder nur eins von ihnen. Im ersten Falle muß Erwärmen die positive Rk. abschwächen, bei Vorhandensein von lediglich thermostabilem sie unverändert lassen, von lediglich thermolabilem aber zum Verschwinden bringen. Der letzte Fall kommt häufig, besonders bei latenter u. Nervensyphilis vor, daher sind Verf., die mit aktivem Serum arbeiten, nicht zu entbehren. Von diesen ist das am besten ausgearbeitete von BAUER-HECHT-BUSILA (vgl. HECHT, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 5. 572; C. 1910. I. 2131) nicht anwendbar, wenn das Serum kein oder nur sehr wenig Hämolyisin enthält. Dieser Mangel wird beseitigt, indem der natürliche hämolytische Amboceptor des inaktivierten Serums titriert wird, und ferner das aktive Serum desselben Kranken nach Zufügung derselben Menge Erythrocyten, aber von nur so viel Meerschweinchenkomplement, wie vonnöten ist; diese Menge wird durch Verss. mit abnehmenden Zusätzen ermittelt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 77. 279—83. 29/12. 1915. Bukarest. Inst. f. Pathologie u. Bakteriologie.) SPIEGEL.

Technische Chemie.

Th. Diehl, *Chemiker und chemische Industrie im Ausland*. Vortrag, gehalten in der Sitzung des Märkischen Bezirksvereins am 21. September 1915. Den Inhalt des Vortrages bildet im wesentlichen ein Auszug aus weiteren Veröffentlichungen der „Dokumente zu Englands Handelskrieg“ von A. HESSE und H. GROZSMANN (vgl. auch Ztschr. f. angew. Ch. 28. 309; C. 1915. II. 927). (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 441—44. 9/11. 1915.) PFLÜCKE.

A. Sieverts und W. Wippelmann, *Die Struktur von Kupferniederschlägen aus der technischen Galvanoplastik*. (WIPPELMANN, Diss., Leipzig 1914; SIEVERTS und WIPPELMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 1; C. 1915. I. 524.) Alle untersuchten technischen Kupferndd. haben krystallinisches Gefüge. Die Krystallite wachsen stets annähernd senkrecht zur Kathodenfläche. In der mit kleinen katodischen Stromdichten (0,01—0,02 Amp./qcm.) arbeitenden gewöhnlichen Galvano-

plastik entstehen Ndd. mit grobkristallinischem Gefüge. Die Anordnung der Krystallite ist nicht immer regelmäßig; Störungen treten besonders in später niedergeschlagenen Schichten dickerer Ndd. auf. Auch die Schnellgalvanoplastik (Stromdichte 0,03—0,10 Amp./qcm.) gibt grobkristallinisches Metall; die Anordnung der Krystallite ist weniger regelmäßig als bei dem langsamen Verf. Der Nd. aus dem Rapidgalvanoplastikbad (Stromdichte 0,15—0,20 Amp./qcm) zeigt höchst unregelmäßiges Gefüge, zahlreiche fächerförmige Krystallitgruppen, Fugen und Spalten. Die nach dem Elmoreverf. mit Achatglättung auf rotierender Kathode hergestellten Kupferrohre sind feinkristallinisch und zeigen im Querschnitt eine Reihe zur Kathodenfläche paralleler Schichten.

Die an den Formseiten technischer Nd. gemessenen *Ritzhärten* weichen sehr erheblich untereinander ab. Hohe Stromdichte und lebhaftere Bewegung des Elektrolyten scheinen die Ritzhärte der Formseite zu vergrößern. Die Badseite der Ndd. zeigte bei feinkristallinischem Gefüge die größten Ritzhärten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 93. 287—310. 11/11. [31/8.] 1915. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Univ.) GROSCHUFF.

A. Baudrexel, *Die Chemie der Gärungsgewerbe*. Fortschritte im Jahre 1914. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 437—40. 29/10. 445—48. 9/11. 455—56. 16/11. [29/9.] 1915.) JUNG.

H. Rüdiger, *Die Spiritus- und Spirituspräparateindustrie im Jahre 1914*. Bericht über die Spirituserzeugung im Betriebsjahre 1914 und über die auf den Gebieten der Industrie und Chemie des *Methyl- und Äthylalkohols*, des *Kolloidiums*, der *alkoh. Gärung*, der *Formaldehydpräparate* usw. erschienenen Arbeiten und Patente. (Chem. Ind. 38. 485—500. Nov. 533—45. Dez. 1915. Frankfurt a. O.) SCHÖNFELD.

H. J. Backer, *Molekulargewichtsbestimmungen einiger pflanzlichen Öle*. Es wurde die Gefrierpunkterniedrigung einiger Pflanzenfette in Bzl. bestimmt; die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

	VZ.	Gefrierpunktsdepression 15 ccm Bzl.			Mittleres Molekulargewicht	
		0,5 g Öl	1 g Öl	2 g Öl	ber. aus der Depression	ber. aus der VZ.
					$M = \frac{185,6}{Dp(0,5)}$	$M = \frac{168000}{V}$
Cocosfett	257	0,303	0,619	1,317	613	654
Erdnußöl	191	0,231	0,471	1,017	803	880
Baumwollsaatöl .	196	0,231	0,485	1,044	803	857
Desgl., gehärtet, F. 48—48,5°	195	0,210	0,449	—	884	862
Leinöl	192	0,233	0,488	1,055	796	875
Maisöl	192	0,233	0,481	1,034	796	875
Senföl	178	0,200	0,422	0,935	928	944
Olivenöl	193	0,231	0,482	1,032	803	870
Palmkernöl. . . .	251	0,288	0,595	1,260	644	669
Rüböl.	175	0,208	0,436	0,944	892	960
Ricinusöl	180	0,220	0,377	0,672	844	933
„	182	0,180	0,340	0,610	1031	923
Sesamöl	191	0,232	0,482	1,033	800	880
Sojabohnenöl . .	194	0,237	0,486	1,060	783	866

Der Gefrierpunkt fällt also schneller, als der Zunahme der Konzentration ent-

sprechen würde. Die *Best. der Gefrierpunkte* liefert infolge der erforderlichen hohen Konzentration keine genauen Werte für das *Molekulargewicht*. Sie liefert aber ein praktisches Merkmal, wie die VZ. Bei Massenanalysen würde sie mehr Zeit erfordern, als die *Best. der VZ.*, auch ist ihr Genauigkeitsgrad geringer. Bei Ricinusöl und bei „geblasenen“ und „gekochten“ Ölen ist wahrscheinlich die hohe Viscosität und D. die Folge der anormalen Molekulargröße. Während aber bei letzterer die großen Moleküle durch Polymerisation u. Kondensation aus kleineren Molekülen entstanden sind, ist bei Ricinusöl eine mit der Konzentration zunehmende Assoziation der Moleküle anzunehmen. — Die *Best. der Gefrierpunkts-erniedrigung* wird am besten bei einer Konzentration von 1 g Öl (filtriert) in 15 ccm Bzl. ausgeführt. (Chemisch Weekblad 12. 1034—40. 20/11. 1915. Amsterdam. Lab. des Dep. der Finanzen.) SCHÖNFELD.

Ludwig W. Schmidt, *Zur Lage des deutschen Farbstoffgeschäfts in den Vereinigten Staaten von Amerika*. Schilderung der durch den Krieg geschaffenen Lage. (Chem. Ind. 38. 477—79. Nov. 1915. New York.) SCHÖNFELD.

K. Bruhn, *Das Naphthalin und seine Verwendung insbesondere als Treibmittel für Explosionskraftmaschinen*. Vf. bespricht die Eigenschaften des Naphthalins, die es für die Verwendung als Motorenbetriebsstoff geeignet machen, sowie die Entwicklung des Naphthalinmotorbaues u. die Wirtschaftlichkeit des Naphthalinmotors im Vergleich zu anderen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 58. 579—83. 2/10. 592—95. 9/10. 1915. Essen.) PFLÜCKE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 290150 vom 3/3. 1914. [7/2. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 275698; C. 1914. II. 274.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Erzeugung echter, schwarzer Färbungen auf Baumwolle*. Nach dem Hauptpatent werden die Färbungen der Trisazofarbstoffe (aus p,p'-Diamidophenylamin, seinen Homologen oder Derivaten mit 2,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure als Mittelkomponente u. Resorcin als Endkomponente) auf der Faser mit *Formaldehyd* behandelt. Er können ohne Beeinträchtigung der Licht- und der Waschechtheit auch Trisazofarbstoffe verwendet werden, in denen die 2-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure durch die *2-Amino-5-naphthol-1,7-disulfosäure*, oder in den so erhaltenen Farbstoffen, oder in den Farbstoffen des Hauptpatentes 1 oder 2 Mol. Resorcin durch m-Aminophenol ersetzt sind. Man erhält so rotstichigschwarze Färbungen.

Kl. 12o. Nr. 290209 vom 31/3. 1914. [8/2. 1916].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. Main, *Verfahren zur Darstellung von Tetrachlorbenzalchlorid*. Es wurde gefunden, daß die Seitenkettenchlorierung des Tetrachlortoluols nicht erst beim Kp. von 280° vor sich geht, sondern daß eine Temp. von 100—130° ausreicht. Die B. von Spaltungsprodukten wird hierdurch vollkommen verhindert; die Gewichtszunahme läßt sich bei dieser niedrigen Temp. genau feststellen. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich durch Belichtung, z. B. mit einer Quecksilberbogenlampe, derartig beschleunigen, daß fast gar kein überschüssiges Chlor, sondern nur Chlorwasserstoff fortgeht. *Tetrachlorbenzalchlorid*, Kp. 305—306°, gibt mit starker Schwefelsäure bei 90° den *Tetra-*

chlorbenzaldehyd, lauge, farblose Nadeln (aus Petroläther), F. 97—98°; ll. in Ä., sl. in Bzl. oder Chlf., wl. in A. oder Petroläther, fast unl. in W.; Lsg. in konz. Schwefelsäure schwach gelb. Die Bisulfiddoppelverb. ist wl. in k. W.

Kl. 12o. Nr. 290210 vom 22/1. 1913. [7/2. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 216267; C. 1909. II. 2104.)

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Alkalisalze von Quecksilberverbindungen. Die Quecksilberverb. der *Benzoesulfosäuren* werden mit Alkalien behandelt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. des Dinatriumsalzes der *Mercuribenzoesulfosäure* aus m-Sulfobenzoesäure.

Kl. 12p. Nr. 290205 vom 15/10. 1913. [11/2. 1916].

E. Merck, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung von Acidylsalicyloylderivaten des Theobromins der allgemeinen Formel $C_7H_7O_2N_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot R$ (worin R einen Säurerest, wie z. B. Acetyl, Benzoyl oder Carbomethoxyl, bedeutet), darin bestehend, daß man Acidylsalicylsäurechloride auf Metallsalze des *Theobromins* unter Vermeidung einer zu hohen Reaktionstemperatur einwirken läßt. — Aus Theobrominblei, Chlf. und *Acetylsalicylsäurechlorid* oder aus Theobrominnatrium und *Acetsalicylsäurechlorid* in Bzl. erhält man *Acetsalicyloyltheobromin*, F. 198—199°. — *Carbomethoxysalicyloyltheobromin* krystallisiert aus Methylalkohol in Blättchen, F. 218°. — *Benzoylsalicyloyltheobromin*, feine, weiße Nadelchen (aus h. Amylalkohol), F. 220—223° (unscharf), fast unl. in W., A., Ä. und Bzl., wl. in h. Xylol.

Kl. 12q. Nr. 290084 vom 30/6. 1914. [2/2. 1916].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von substituierten Mercaptanen der Anthrachinonreihe. Beim Erhitzen von α -Amino-, bezw. α -Oxyanthrachinon mit konz. Schwefelalkalien entstehen in glatter Rk. Amino- u. Oxyanthrachinonmercaptane. Die Rk. erfolgt in der Weise, daß unter Erhaltung des α -Substituenten der Mercaptanrest in o-Stellung zu jenem eintritt. Das Verf. ist auch auf Substitutionsprodd. des 1-Amino- u. 1-Oxyanthrachinons anwendbar, wenn die o-Stellung zur 1-Amino-, bezw. 1-Oxygruppe frei ist. In gleicher Weise lassen sich auch α, α -Diaminoanthrachinone, α, α -Dioxyanthrachinone, α, α -Oxyaminoanthrachinone, ferner α -Polyamino- und α -Polyoxyanthrachinone mit freien o-Stellungen in die entsprechenden Mercaptanderivate überführen. — *1-Aminoanthrachinon* gibt mit geschm. Schwefelnatrium bei 140° das *1-Amino-2-mercaptoanthrachinon*, rotes Pulver, unbeständig u. nicht rein darstellbar; Lsg. in verd. Natronlauge violettblau; das Natriumsalz krystallisiert in rötlich schwarzbraunen Nadeln; Lsg. in W. violettblau, in Pyridin grünblau; die rote Lsg. in konz. Schwefelsäure verblaßt nach kurzem Stehen. Die alkoh.-alkal. Lsg. des Mercaptans gibt mit p-Toluolsulfosäureäthylester den Äthyläther des Mercaptans; dunkelrote Nadeln (aus verd. Eg.), F. 155—156°. — Behandelt man die alkal. Lsg. des Mercaptans mit Hypochlorit, so erhält man *1-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure*, die durch ein gelbrotes, in Chlorkaliumlsg. wl. Kaliumsalz charakterisiert ist. — Das aus *1-Oxyanthrachinon* durch Erhitzen mit Schwefelnatrium auf 150° dargestellte *Monothioalizarin*, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_2 \left\langle \begin{array}{c} OH \\ SH \end{array} \right\rangle$, ist ein bräunlichgelbes Pulver, in Natronlauge swl.; oxydiert sich leicht zum Disulfid; die alkal. Lsg. gibt mit Hypochlorit das Natriumsalz der *1-Oxyanthrachinon-2-sulfosäure*, rötlich musivgoldglänzende Blättchen. — Aus *1,5-Diaminoanthrachinon* u. Schwefelnatrium bei 150° dargestelltes *1,5-Diaminoanthrachinon-2,6-dimercaptan* bildet ein Kaliumsalz, das bei 80—90° durch Ätzkali ausgesalzen wird; die wss. Lsg. des Kaliumsalzes

gibt mit verd. Essigsäure das freie Dimercaptan, ein braunrotes Pulver. — *1-Amino-4-oxyanthrachinon* liefert mit Schwefel u. Schwefelnatrium bei 140—150° *1-Amino-4-ox-2-mercaptoanthrachinon*, ein bräunlich bordeauxrotes Pulver, in W. unl., Lsg. in Pyridin rotviolett, auf Zusatz eines Tropfens Natronlauge reinblau, in konz. Schwefelsäure leuchtend rot, auf Zusatz von Borsäure violett. — *Chinizarin (1,4-Dioxyanthrachinon)* gibt mit geschm. Schwefelnatrium bei 140—150° *2-Mercapto-1,4-dioxyanthrachinon*, braunrotes Pulver, Lsg. in Schwefelsäure blaurot, auf Zusatz von Borsäure rotviolett; Lsg. in Pyridin braunorange, auf Zusatz von Natronlauge violettblau.

Kl. 23c. Nr. 290185 vom 21/12. 1906. [8/2. 1916].

A. Schmitz, Düsseldorf-Oberkassel, *Verfahren zur Darstellung von türkischrot-ölartigen Produkten*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Ricinusöl* mit *Oxyricinöl-säure* in der Wärme vermischt, das Gemisch erkalten läßt, mit Schwefelsäure sulfiert, wäscht, u. es dann mit einem Alkali auf wasserl. Öl einstellt. Die Prodd. geben zum Unterschiede von den gewöhnlichen *Türkischrotölen* mit kalkhaltigen Brunnenwasser keine unl. Kalkseife; sie sind deshalb durch die Vermeidung der Kalkseifenflecke wertvoll für die Textilindustrie.

Kl. 38h. Nr. 290186 vom 21/2. 1914. [7/2. 1916].

Friedrich Bub, Falkenberg, Bez. Halle, *Verfahren zum Konservieren von Holz*. Das Holz wird entweder mit der Lsg. eines Gemisches von Fluorsalzen mit Mercurichlorid oder aufeinanderfolgend mit Lsgg. von Fluorsalzen und Mercurichlorid behandelt.

Kl. 45i. Nr. 290240 vom 3/11. 1914. [8/2. 1916].

Georg Rupprecht, Hamburg, *Verfahren zum Schwefeln von Pflanzenkulturen*, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefel unter dem Schutze eines das Brennen behindernden Gases, wie z. B. Kohlensäure, Stickstoff usw., zum Verdampfen und Ausströmen gebracht wird, wobei der Gasstrom zum schnelleren Heraustreiben der Schwefeldämpfe durch den geschmolzenen Schwefel geleitet wird.

Kl. 48c. Nr. 290054 vom 4/11. 1913. [31/1. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 289103; C. 1916. I. 200.)

Westf. Stanz- & Emaillierwerke A.-G., vorm. J. & H. Kerkmann, Ahlen in Westf., *Verfahren zur Herstellung von Emailglasur*, dadurch gekennzeichnet, daß dem Emailsatz anstatt des Metallpulvers in W. l. Metallverbb. von der Art zugesetzt werden, daß sie sich bei der beim Emaillieren angewendeten Temp. zers.

Kl. 53e. Nr. 289929 vom 21/5. 1914. [25/1. 1916].

(Die Priorität der englischen Anmeldung vom 30/3. 1914 ist beansprucht.)

(Zus.-Pat. zu Nr. 268536; C. 1914. I. 322.)

Fritz Gössel, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzes für Kuh- oder Muttermilch aus der Sojabohne oder ähnlichen Samen oder Samengemischen*. Um dem Endprod. einen besseren Geschmack zu geben, wird der nach dem Verf. des Hauptpat. unter Anwendung von Alkaliphosphat oder ähnlichen Substanzen aus den Sojabohnen o. dgl. erhaltene wss. Auszug in geeigneter Weise, z. B. durch Zentrifugieren, entfettet. Das Prod. wird entsprechend dem Verf. des Hauptpat. weiter verarbeitet u. mit einem zur menschlichen Ernährung geeigneten Fett oder Fettgemisch emulgiert.

Kl. 89c. Nr. 290188 vom 22/10. 1912. [8/2. 1916].

Askan Müller, Hohenau, Nieder-Österreich, *Verfahren zum Kalken von Rüben-*

rohsäften (*Diffusions- oder Presssäften*), dadurch gekennzeichnet, daß den Säften vor oder bei ihrem Eintritt in ein Heizgefäß ein Teil des geschiedenen, also erwärmten und gekalkten, Rübensaftes aus dem Betriebe, zum Zwecke der Erzielung einer alkal. Rk., zugesetzt wird.

Bibliographie.

- Auerbach, F., Die Physik im Kriege. Allgemein verständliche Darstellung der Grundlagen moderner Kriegstechnik. 2., vermehrte Auflage. Jena 1915. kl. 8. VI u. 209 SS. mit 110 Figuren. Mark 3,20.
- Bilecki, A., Gedanken über das periodische System der chemischen Elemente. Troppau 1915. gr. 8. 31 SS. m. 1 Tafel u. 4 Figuren. Mark 1,50.
- Böeseken, J., Overzicht der Koolwaterstoffen. Gedeelte I. Delft 1915. 8. XI u. 301 pg. Gebunden. Mark 11.
- Böhler, A., Antworten aus dem Universum. (Äther u. Atome, ihr physikalisches u. chemisches Verhalten usw.) Schaffhausen 1914. kl. 8. 24 SS.
- Bokhorst, S. C., Onderzoekingen der toetsing van de Theorie der Allotropie. Amsterdam 1915. 8. 120 pg.
- Bottler, M., Die Trockenmittel in der Lack-, Firnis- und Farbenindustrie. Halle 1915. gr. 8. V u. 66 SS. Mark 4,50.
- Chemie und Biologie der Milch. Untersuchung von Speisefetten u. Ölen. (Aus: Nahrungsmittelchemie in Vorträgen.) Leipzig 1915. gr. 8. Mark 4.
- Die Erforschung des Zellstoffwechsels. Die biologische Eiweißdifferenzierung. (Aus: Nahrungsmittelchemie in Vorträgen.) Leipzig 1915. gr. 8. Mark 4.
- Feitler, S., Die Technologie der Landwirtschaftlichen Industrien. Teil III: Gärungstechnik. Abteilung 2: Spiritusindustrie (Preßhefe- und Branntweinfabrikation). Wien 1915. gr. 8. VIII u. 224 SS. mit 24 Figuren. Mark 4,40.
- Teil III. Abteil. 1 (Bierbrauerei). 1914. 278 SS. mit 110 Fig. Mark 5,20.
- Teil I u. II (Zuckerfabrikation; Stärke u. Stärkeindustrie). 1913. 190 und 109 SS. mit 114 Fig. Mark 6,60.
- Friedländer, P., Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige. An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichspatente dargestellt. Teil XI: 1912 bis 1914. Berlin 1915. Lex. 8. VII u. 1284 SS. Mark 68.
- Teil I—X: 1877—1912. Mark 488.
- Herzberg, W., Papierprüfung. Anleitung zum Untersuchen von Papier. 4., vermehrte Auflage. Berlin 1915. gr. 8. XII u. 276 SS. mit 23 Tafeln (3 coloriert) u. 98 Figuren. Leinenband. Mark 14.
- Hesse, A., und Grossmann, H., Englands Handelskrieg und die Chemische Industrie. Stuttgart 1915. (Aus der HERZSchen Sammlung Chem. und Chem.-technischer Vorträge.) gr. 8. III u. 304 SS. Mark 12.
- Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von B. Meyer. Jahrg. 24: 1914. Braunschweig 1915. gr. 8. XI u. 478 SS. Mark 16.
- Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie für das Jahr 1914. Jahrgang 60. Bearbeitet von B. Rasso, P. F. Schmidt u. W. Everding. Abteilung II: Organischer Teil. Leipzig 1915. gr. 8. XVIII u. 530 SS. m. 101 Figuren. Mark 17.
- Jahrgang 60, jetzt vollständig in 2 Teilen, 724 und 548 SS. m. 429 Fig. Mark 34.

- König, A.**, Über die elektrische Aktivierung des Stickstoffs. Karlsruhe 1914. 8. 42 SS. Mark 2.
- Kraemer, H.**, Scientific and applied Pharmacognosy. Philadelphia 1915. 8. ab. 900 pg. with 300 plates, representing about 1000 figures. Mark 25.
- Krentz, S.**, Elemente der Theorie der Krystalstruktur. 2 Teile (I: Text u. Tafeln, II: Stereogramme). Leipzig 1915. gr. 8. VIII u. 175 SS. m. 18 Tafeln, 85 Stereogrammen u. 40 Figuren. Mark 12.
- Laue, M. v.**, Wellenoptik. Mit Beitrag über spezielle Beugungsprobleme von P. S. Epstein. Leipzig (Enzykl. Math. Wiss.) 1915. gr. 8. 167 SS. m. 35 Figuren.
- Le Blanc, M.**, Lehrbuch der Elektrochemie. 6, vermehrte Auflage. Leipzig 1915. 8. mit 31 Figuren. Mark 8.
- Leffmann, H.**, Analysis of Milk and Milk-products. 4. edition. Philadelphia 1915. 8. cloth. Mark 6.
- Lewkowitsch, J. J.**, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes. 5. edition, rewritten and enlarged. Volume III. New York 1915. roy. 8. VIII and 483 pg. with illustrations. cloth. Mark 32.
The complete work, 3 volumes, 1913—1915; 692, 451 and 491 pg. with illustr. cloth. Mark 90.
- Lorenz, M.**, Die okkulte Bedeutung der Edelsteine. Leipzig 1915. 8. Mark 1,80
- Marshall, A.**, Explosives, their Manufacture, Properties, Tests and History. Philadelphia 1915. 8. with illustrations. cloth. Mark 35.
- Mayer, J. E.**, Die Abwässer; ihre Beseitigung und Reinigung. Leipzig 1915. 8. Mark 3.
- Michenfelder, C.**, Die Materialbewegung in chemisch-technischen Betrieben. Leipzig 1915. gr. 8. mit 33 Tafeln u. Figuren. Mark 13.
- Muhlert, F.**, Die Industrie der Ammoniak- und Cyanverbindungen. Leipzig 1915. gr. 8. VIII u. 278 SS. mit 54 Figuren. Mark 12.
- Niemann, W.**, Die Salzvorräte der Sahara. Ihre Natur u. Verwertung. Leipzig 1914. 8. 170 SS. mit 1 Karte.
- Osann, B.**, Lehrbuch der Eisenhüttenkunde. Band I: Roheisenerzeugung. Leipzig 1915. gr. 8. 664 SS. mit 17 Tafeln u. 407 Figuren. Mark 29.
- Ostwald, W.**, Abhandlungen und Vorträge allgemeinen Inhaltes. Neue Ausgabe. Leipzig 1915. gr. 8. 468 SS. Mark 8.
Enthält Aufsätze und Reden über allgemeine und physikalische Chemie, Elektrochemie, Energetik und Philosophie, Technik und Volkswirtschaft, sowie Biographien hervorragender Chemiker.
- Poullsson, E.**, Lehrbuch der Pharmakologie für Ärzte und Studierende. Deutsche Originalausgabe besorgt von F. Leskien, mit Einleitung von W. STRAUB. 3. Auflage. Leipzig 1915. gr. 8. VIII u. 591 SS. mit 3 Figuren. Mark 13,80.
- Remmler, H.**, Herstellung der Sulfitlauge. (Schriften des Vereins der Zellstoff- u. Papierchemiker. Band 8.) Berlin 1915. gr. 8. III u. 64 SS. mit 14 Figuren. Leinenband. Mark 5.
- Schmid, B.**, Lehrbuch der Mineralogie und Geologie für höhere Lehranstalten. 3., neubearbeitete Auflage. (2 Teile.) Tl. I: Mineralogie. Esslingen 1915. 8. XI u. 124 SS. mit z. T. farbigen Figuren. Halbleinenband. Mark 2,60.
- Steenasma, F. A.**, Methoden der chemische en microscopische Diagnostiek. 3. vermeerderde druk. Amsterdam 1915. 8. VI u. 157 pg. Mark 5.
- Wien, W.**, Ziele und Methoden der theoretischen Physik. Würzburg 1914. 8. 39 SS. Mark 1,50.