

Apparate.

F. R. von Bichowsky und H. Storch, *Eine bewährte Gaswaschflasche*. Es ist eine Gaswaschflasche beschrieben, deren Verwendung aus der Fig. 15 ersichtlich ist. (Journ. Amer. Chem. Soc. 37. 2695—96. Dezember 1915. Berkeley. Univ. of California.)
STEINHORST.

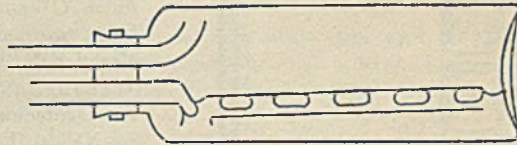


Fig. 15.

O. Schumm, *Ein Apparat zur Harnstoffbestimmung im Liquor cerebrospinalis*. Der beschriebene App. ist dem von LÖB u. PROROK (vgl. Biochem. Ztschr. 65. 273; C. 1914. II. 1178) nachgebildet u. beruht auf demselben Prinzip, nämlich der manometrischen Messung des mit Bromlauge aus Harnstoff entwickelten N. Er eignet sich für eine schnelle Best. von kleinen Harnstoffmengen im Liquor cerebrospinalis. (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 335—41. 31/3. [21/1.] Chem. Lab. d. Allg. Krankenhauses Hamburg-Eppendorf.)
PFLÜCKE.

Heinrich Hiller, *Eine neue Form der Kohlenuntersuchung nach Strache*. Es wird eine neue Form des Kohlenverbrennungsröhrchens für das STRACHESche Explosionscalorimeter (vgl. Ztschr. d. Österr. Ing.- u. Arch.-Vereins 1911. 24) zur direkten Best. des Gasheizwertes der Kohle beschrieben. Die Abbildung u. nähere Beschreibung des App. ist im Original einzusehen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 59. 129—32. 26/3. Mitteilungen aus d. K. K. Versuchsanstalt f. Gasbeleuchtung, Brennstoffe u. Feuerungsanlagen an d. Techn. Hochschule in Wien.)
PFLÜCKE.

H. Schlüter, *Über die Berechnung der Fadenberichtigung für geeichte Thermometer*. Ausführliche Darlegung der früher (Chem.-Ztg. 39. 177; C. 1915. I. 971) bereits in verkürzter Form gebrachten Art der Berechnung. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 305—25.)
RÜHLE.

P. A. Willing, *Über einen selbsttätigen Apparat zur Wasserbestimmung (System Korant)*. Es wird ein Apparat beschrieben, der, wie die im Original befindliche Abb. zeigt, Wage und Trockenschrank vereinigt. Durch den Wasserverlust der auf der frei pendelnden Wagschale befindlichen zu analysierenden Substanz (Gerstenmehl, Kartoffelflocken etc.) wird diese leichter, und diese dem Wassergehalt entsprechende Gewichtsverminderung wird direkt in % von dem Zeiger der Wage angezeigt. Der App. ist durch die Glasbläserei der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei, Berlin N., Seestr. 13, zu beziehen. (Wchschr. f. Brauerei 33. 113.)

8/4. Lab. des Vereins der Stärke-Interessenten in Deutschland und des Vereins Deutscher Kartoffeltrockner.) SCHÖNFELD.

J. F. Hoffmann, *Selbsttätiger Apparat zur Wasserbestimmung. Bemerkungen zu dem vorstehenden Artikel.* Mit der vorstehend beschriebenen Wage vorgenommene Unterss. lieferten ein günstiges Ergebnis. (Wchschr. f. Brauerei 33. 113—14. 8/4.) SCHÖNFELD.

A. A. Besson, *Extraktionsapparat.* Die Vorrichtung (vgl. Fig. 16) ist ein Ersatz für den SOXHLETSchen App., bei welchem jede Korkverb., jede Schliffstelle, sowie sämtliche dem SOXHLET anhaftenden Fehler vermieden werden. Kolben *B* ist so gewählt, daß der App. auf den analytischen Wagen abgewogen werden kann. Der Kühler *A* ist ein etwas modifizierter STORCHScher Kühler mit gleichzeitiger Innenkühlung. Die Extraktionshülse *C* kann je nach der Einwage gekürzt werden (bei 10 g auf 50 mm). — Vertrieb der Vorrichtung für die Schweiz: WERTHEMANN, BOTTY & Co. in Basel, für Deutschland Dr. H. GÖCKEL in Berlin NW. 6, Luisenstraße 21. (Chem.-Ztg. 39. 860. 10/11. 1915. Basel.) BLOCH.



Fig. 16.



Fig. 17.

Murat und A. Lacoste, *Praktischer Apparat zum Füllen der Ampullen ohne Anwendung eines Vakuums.* Der App. (Fig. 17) besteht aus einem gläsernen, 200 bis 250 ccm fassenden Sammelgefäß *A*, welches durch den Hahn *B* mit der Bürette *C* in Verbindung steht, die 10 ccm faßt und in $\frac{1}{2}$ ccm eingeteilt ist. Diese Bürette setzt sich unterhalb ihres Hahnes *D* in eine doppelt gebogene Halbcapillare *E* fort. Letztere wird durch ein Stück Gummischlauch mit der zu füllenden, beiderseits offenen Ampulle verbunden. Man füllt die Bürette mit Hilfe des Hahnes *B* mit der fraglichen Lsg. bis zum Nullpunkt und schließt ersteren wieder. Hierauf läßt man die gewünschte Menge der Lsg. mit Hilfe des Hahnes *D* in die Ampulle eintreten, schließt *D* und schmilzt die Ampulle zu. — Man kann auf diese Weise in 10 Minuten etwa 60 Ampullen füllen und schließen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 22—24. 1/7. 1915.) DÜSTERBEHN.

H. Krumhaar, *Eine bequeme Laboratoriumsapparatur zur Aufbewahrung und beliebiger Entnahme sterilisierter Würze.* Die Vorrichtung besteht aus einem 2—3-l Kolben mit aufsteigendem Kühler und Heberrohr. Die Apparatur wird durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit W. bei leerem Kühler steril gemacht. Das W. läßt man jetzt abfließen und füllt den Kolben zu $\frac{2}{3}$ mit Würze. Man kocht die Würze $\frac{1}{2}$ Stde. unter Kühlung und ersetzt durch Ablaufenlassen das W. im Heber durch sterile Würze. Zum Schutz von Infektion schiebt man über das Ablaufrohr ein Reagenzrohr. (Wchschr. f. Brauerei 33. 142—43. 29/4. Betriebslab. der V. L.-B.) SCHÖNFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Emil Fischer, *Die naturwissenschaftlichen Kaiser-Wilhelm-Institute und der Zusammenhang von Chemie und Biologie.* Darlegung der Aufgaben der Institute

und Zusammenfassung der Ergebnisse der chemisch-biologischen Forschung. (Vortrag vor dem Vorstand des Deutschen Museums am 28/10. 1915 zu Berlin-Dahlem. Sep. vom Vf. 13 Seiten.) FÖRSTER.

Felix von Oefele, *Beitrag zum periodischen System der Elemente*. Beim Aufschließen von *Samarskit*, welcher eine völlig gleichmäßige, schwarze Glasmasse ohne Poren und Hohlräume bildete, beobachtete Vf. die Entw. großer Mengen von *Helium*. Aus der Menge des vorhandenen Niobs, Tantals und Heliums folgert Vf., daß im *Samarskit* ursprünglich die beiden, im periodischen System fehlenden, sich an das Mn anschließenden Elemente, welche Vf. *Deutero-* und *Tritomangan* nennt, als Deuteromanganate und Tritomanganate des Ceriums und Yttriums vorhanden waren, in denen Deuteromangan das At.-Gew. 98 und Tritomangan das At.-Gew. 185 besessen hatten. Durch Zerfall dieser Doppelsalze sind dann Niobium, Tantal und Helium entstanden, wovon letzteres eingeschlossen blieb. (Pharm. Zentralhalle 57. 83—84. 17/2. New York.) DÜSTERBEHN.

E. C. C. Baly, *Eine Theorie der chemischen Reaktionen und der Reaktionsfähigkeit*. Weitere Bemerkungen zur Kritik von DEHN (vgl. S. 915). (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 227—28. Februar 1916. [26/12. 1915.] Liverpool. Univ.) BUGGE.

F. W. Clarke, W. Ostwald und T. E. Thorpe, *Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission für 1916*. (Ztschr. f. anal. Ch. 55. 134—37. — C. 1916. I. 727.) PFLÜCKE.

Gregory Paul Baxter, *Dreißigster Jahresbericht des Atomgewichtskomitees* (vgl. vorst. Ref.). Bericht über die im Jahre 1915 veröffentlichten Bestimmungen. (Journ. Chem. Soc. London 38. 489—96. März [26/1.]) PFLÜCKE.

W. Voigt, *Flüssige Krystalle und anisotrope Flüssigkeiten*. In dieser zusammenfassenden Bearbeitung bespricht Vf. zunächst die ersten Beobachtungen, an die sich die Untersuchungsmethoden der fl. Krystalle in isolierten Individuen und in homogenen Schichten anschließen. Es folgt eine Auseinandersetzung der Emulsions- und Schwarmhypothese, der Verhältnisse bzgl. der inneren Reibung, der Thermodynamik des Klärungsvorgangs, der Dielektrizitäts- und Capillarkonstanten, der Wrkg. eines Magnetfelds auf eine anisotrope Fl., der Messung von elektrischen Leitfähigkeiten. Von optischen Eigenschaften werden besprochen: Brechungsindices und Doppelbrechung, Aktivität und Dichroismus, Polarisationsverhältnisse. Die allgemeinen optischen Gesetzmäßigkeiten für aktive dichroitische Krystalle werden theoretisch hergeleitet. Das Ergebnis seiner Zusammenfassung sieht Vf. darin, daß eine weitgehende Analogie der Eigenschaften der anisotropen Fl. und der wirklichen Krystalle nicht bestritten werden kann. Die Moleküle jener Fl. haben die Fähigkeit, sich innerhalb kleiner Bereiche spontan, innerhalb größerer durch äußere Einwirkungen mit einer ausgezeichneten Achse zueinander parallel zu orientieren, während die zu jener Achse normalen Richtungen die Tendenz zu paralleler Orientierung bisher nirgends erkennen lassen. Ob mit der Parallelrichtung die Anordnung der Moleküle in eine Art Rauggitter verbunden ist, läßt sich zurzeit noch nicht mit Sicherheit sagen. Die geordneten Bereiche zeigen die optischen Eigenschaften optisch-einachsiger Krystalle, und es genügt, um alle, auch die zuvor bei festen Krystallen nicht wahrgenommenen Erscheinungen, an ihnen zu erklären, die Inrechnungsetzung der zirkularen Doppelbrechung (Aktivität) und des Dichroismus, die beide direkt nachweisbar sind. Auch bzgl. der elektrischen Leitfähigkeit ist die Gleichwertigkeit mit einachsigen Krystallen festgestellt. Die Wärmebewegung scheint die parallele Orientierung der Moleküle in den geordneten Bereichen nur

wenig zu stören. Da die Existenz einer anisotropen Phase zwischen zwei feste Temp. eingegrenzt ist, so muß bei Überschreitung einer dieser Grenztemperaturen eine molekulare Änderung vor sich gehen. Die Variation der physikalischen Eigenschaften bei Überschreitung einer Grenztemp. ist vermutlich un stetig und befindet sich anscheinend mit den Gesetzen der Thermodynamik für Einstoffsysteme im Einklang. Eine scharfe Abgrenzung der anisotropen Fl. gegen die Krystalle ist darin zu finden, daß die Bausteine der letzteren die Atome, der ersteren die Moleküle sind. Aus der speziellen Natur dieser molekularen Kräfte, im Gegensatz zu den atomistischen, beruht die „Flüssigkeit“, die jene Substanzen in verschiedenstem Grade erkennen lassen, einerseits in der verschiedenen Konsistenz und Zähigkeit, andererseits in der Fähigkeit, in isolierten und suspendierten kleinen MM. ganz verschiedene Formen von der Kugel bis zum Polyeder annehmen zu können. Indes zwingt eben diese Kontinuität der Eigenschaften dazu, auch in den Fällen, wo die polyedrische Form vorhanden ist, eine prinzipielle Verschiedenheit von den festen Krystallen anzunehmen. (Physikal. Ztschr. 17. 76—87. 15/3. 128—35. 1/4. 152—61. 15/4. [Anfang März.] Göttingen.) BYK.

S. A. Shorter, *Über die Konstitution der Oberflächenschichten von Flüssigkeiten*. Vf. behandelt die Zus. der Grenzschicht theoretisch vom Standpunkt der Thermodynamik mit Hilfe eines Kreisproz. im allgemeinen Falle eines binären Systems. Er beschränkt sich dabei nicht auf verd. Lsgg. Man kommt dabei zu einer Gesetzmäßigkeit, die Vf. als das „Prinzip der Relativität der Oberflächengrößen“ bezeichnet. Die allgemeine Theorie wird auf folgende Einzelfälle angewandt: Zwei unmischnbare Fl.; zwei teilweise mischnbare Fl.; fl. Phase in Berührung mit Dampfphase (beide Komponenten sind flüchtig); fl. Phase in Berührung mit Dampfphase (nur eine Komponente ist flüchtig). (Philos. Magazine [6] 31. 260—75. April. [3/2.] The University of Leeds.) BYK.

A. Gutbier, A. Irion und E. Sauer, *Studien über Schutzkolloide. Zweite Reihe: Cetraria islandica als Schutzkolloid. I. Mitteilung: Allgemeine kolloidchemische Untersuchungen über den Extrakt von isländischem Moos*. (Vgl. SCHNEIDERMANN und KNOP, LIEBIGS Ann. 55. 144. [1845.]; HÖNIG und SCHUBERT, Monatshefte f. Chemie 8. 452 [1887]; GUTBIER und WEINGÄRTNER, Kolloidchem. Beih. 5. 211 und 244; C. 1914. I. 1333.) *Im isländischen Moos sind als Schutzkolloid für anorganische Stoffe besonders brauchbare, äußerst beständige Kolloidstoffe* enthalten, welche aus den wss. Extrakten durch A. ausgefällt werden und wieder im W. verteilt werden können. Die durch dieses Schutzkolloid („Flechtenstärke“) geschülzten anorganischen Kolloide lassen sich durch fraktionierte Fällung mit A. zu unerwartet hohen Konzentrationen anreichern, ohne ihre Beständigkeit und Wiedertzerteilbarkeit in W. zu verlieren. Die Kolloidstoffe lassen sich aus den Flechten nach verschiedenen Verfahren gewinnen. Für die vorliegende Unters. benutzten Verf. folgendes Verf.:

I. Verfahren: Man reinigt 100 g fein geschnittenes, isländisches Moos durch Abwaschen (6mal mit je 1 l W.), anhaltendem Digerieren mit (2mal mit je 1 l) 2%ig. K_2CO_3 -Lsg. (zur Entfernung der Flechtensäuren) und abermaligem, sorgfältigem Auswaschen mit k. W. (am besten unter zeitweisem Auspressen zwischen reinen Tüchern), extrahiert die M. unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade je 5 Stunden, zuerst mit 1 l, dann mit 0,5 l ausgekochtem, destilliertem W., klärt die h. Fl. durch doppelte Koliertücher, vereinigt sie nach dem Abkühlen und gießt in einem Zuge in 1,5—2 l 96%ig. A. ein. Den flockigen Nd. läßt man absitzen und auf einem Filtriertuch abtropfen und trocknet ihn mit Tüchern unter Abpressen in einer Schraubenpresse. Zur weiteren Reinigung wird die (hellbraune, weiche, elastische, amorphe) M. wieder in W. aufgel. und die Fällung mit A. wieder-

holt; Ausbeute etwa 20 g aus 100 g Moos. Trocknet man diese M. weiter bei 100°, so erleidet sie durch Abdampfen von W. noch einem Gewichtsverlust von ca. 55%, und es hinterbleibt ein dunkelbraunes, ziemlich hartes Prod. von glänzendem Bruch, das sich in der Reibschale nur schwierig zerreiben läßt, zur Auflösung in reinem W. erst längere Zeit gekocht werden muß, beim Erhitzen an der Luft leicht verbrennt und im Durchschnitt 0,32% Asche (größtenteils CaCO_3) hinterläßt. — II. Verfahren. Das I. Verf. läßt sich vereinfachen durch Fortlassen der Behandlung mit K_2CO_3 -Lsg., falls man auf größere Reinheit verzichten kann (Aschengehalt im Durchschnitt 0,52%).

Für die Herst. der Lsg. benutzt man zweckmäßig die nur durch Abpressen getrocknete, zerriebene und durch ein Sieb gerührte M., indem man zunächst eine konz. Lsg., deren Gehalt man durch Abdampfen in einer Pt-Schale und Trocknen bei 100° bestimmt, bereitet u. diese mit W. entsprechend verd. — 1—2%ig. Lsgg. sind dünnfl., schwach gelblich, bei gewöhnlicher Temp. ein wenig opaleszierend, in der Wärme klar, fast geruchlos. Eine Zers. durch Bakterien wurde bisher nicht beobachtet. 0,3—0,5%ig. Lsgg. zeigen Alterungserscheinungen, indem sich nach einigen Tagen Gallerten absetzen, die durch Schütteln nur schwierig, leicht aber durch schwaches Erwärmen zerteilt werden können. In 1—2%ig. Lsg. beobachtet man erst nach 5—6 Wochen eine Neigung zur B. von dünnen Schlieren, welche beim Umschütteln ganz wieder verschwinden; viscosimetrisch ist im Verlaufe von 14 Tagen und danach nur eine sehr geringe Änderung der Zähigkeit festzustellen. Die nach dem II. Verf. hergestellte M. ist etwas weniger beständig (0,2%ig. Lsgg. zeigen nach 3 Tagen Schlieren, nach 4 Wochen eine Gallerte, die in der Wärme wieder zerteilbar ist). Die Durchlaufzeiten der fl. Systeme nehmen mit steigender Kolloidkonzentration gleichmäßig (annähernd geradlinig) zu. Bei 10 Minuten langem Erhitzen nimmt die Durchlaufzeit mit der Temp. (zuerst schnell, dann langsamer) ab. Nach dem Abkühlen wird der ursprüngliche Zustand nicht wieder erreicht. Erhitzt man die Fl. verschiedenen lange zum Sieden und kühlt jedesmal wieder ab, dann nimmt die Durchlaufzeit mit der Dauer des Siedens anfangs rasch und später langsamer (fast linear) ab. HCl, NaOH, NaCl üben, auch beim Erhitzen, keine spezifische Wrkg. aus. Im elektrischen Stromgefälle wandert das Kolloid langsam zur positiven Elektrode. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 18. 1—11. Jan.-Febr. [4/2.] Stuttgart. Lab. für Elektroch. und Technische Chemie der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF,

A. Gutbier, J. Huber und E. Kuhn, *Studien über Schutzkolloide. Zweite Reihe: Cetraria islandica als Schutzkolloid. II. Mitteilung: Über kolloides Gold.* (Vgl. GUTBIER, IRION und SAUER, vorsteh. Ref.; ferner GUTBIER und WEINGÄRTNER, Kolloidchem. Beih. 5. 244; C. 1914. I. 1333.) Bei den Verss. mit Schutzkolloiden hat sich als zweckmäßig erwiesen, um Alterungs-, Vergiftungserscheinungen und plötzliche Koagulationen zu vermeiden, sterilisiertes W. zu verwenden, wofür sich mit Chlf. gesättigtes, destilliertes W. bisher gut bewährte. Mit Chlf. gesättigtes W. scheint auch ohne Zusatz eines Schutzkolloids auf anorganische Kolloide stabilisierend zu wirken. Die Goldlsgg. wurden aus mit Na_2CO_3 neutralisierten Goldchloridlsgg., Hydrazin und Schutzkolloid in systematisch geänderten Konzentrations- und Mengenverhältnissen hergestellt, mit W. durch Dialyse, welche durchweg gut vertragen wurde, gereinigt und einer fraktionierten Fällung mit A. unterworfen. Mit Flechtenstärke geschütztes kolloides Gold verhielt sich ebenso wie das Schutzkolloid selbst. Im Vakuum über H_2SO_4 getrocknetes Kolloid hat die Fähigkeit, von W. wieder aufgenommen zu werden, teilweise eingebüßt; reibt man es dagegen mit etwas W. in einer Reibschale an und trägt in w. W. (35—40°) ein, so werden die gleichen Systeme wie mit den nur durch Pressen getrockneten Präparaten er-

halten. Die kolloiden Goldlsgg. konnten auch mit Flechtenstärke in allen bisher beobachteten Farben (Rot, Violett, Blau, Grün) erhalten werden. Die verd. Lsgg. können ohne Änderung beliebig oft filtriert und gekocht, sowie eingengt werden. Die durch A. gefällten, festen Präparate sind tieffarbig und werden beim Trocknen bei höherer Temp. blauschwarz. Mit einem Metallgehalt der festen Kolloide von rund 82% scheint bei Verwendung von Flechtenstärke die Grenze des absolut reversiblen Zustands erreicht zu sein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 18. 57—65. März. [4/2.] Stuttgart. Lab. für Elektroch. und Techn. Chemie der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Gutbier, J. Huber und J. Kräuter, *Studien über Schutzkolloide. Zweite Reihe: Cetraria islandica als Schutzkolloid. III. Mitteilung: Über kolloides Palladium.* (Vgl. GUTBIER, HUBER u. KUHN, vorst. Ref.; ferner GUTBIER, Ztschr. f. anorg. Ch. 32. 347; C. 1902. II. 1300; GUTBIER und HOFMEIER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 71. 358; C. 1905. I. 1554.) Der Extrakt von isländischem Moos ist auch als Schutzkolloid für kolloides Palladium gut brauchbar. Es gelingt leicht, Systeme mit hohem Metallgehalt in ähnlicher Weise und von ähnlichem Verhalten wie mit Au herzustellen. Die gepreßten Präparate sind tief schwarz, die getrockneten schwarzgrau, die k. hergestellten Lsgg. braunschwarz, die w. hergestellten stahlgrau. Mit einem Metallgehalt der festen Kolloide von rund 70% schien die Grenze des absolut reversiblen Zustandes erreicht zu sein. (Kolloid-Zeitschrift 18. 65—71. März. [4/2.] Stuttgart. Lab. f. Elektrochem. u. Techn. Chemie d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

George Stanley Walpole, *Gegendiffusion in wässriger Lösung.* (Vgl. W. A. OSBORNE u. L. C. JACKSON, Biochem. Journ. 8. 246; C. 1914. II. 1140.) Vf. hat die Verss. der vorbenannten Autoren ergänzt, indem er auch die Diffusionskonzentrationen der Kationen in den beiden Fl. mißt. Er benutzte KCl u. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und fand, daß das NH_4 nach einigen Tagen schneller in die obere Fl. diffundiert war als die äquivalente Menge des Anions (SO_4), während dagegen das Chlorid in der oberen Fl. an Konzentration u. das K in der unteren zugenommen hatte. Vf. begründet diese Erscheinung mit den verschiedenen Geschwindigkeiten der Ionendiffusion. Auf die Einzelheiten der theoretischen Erklärungen muß verwiesen werden. (Biochem. Journ. 9. 132—37. März [16/2.] 1915. Wellcome Research Lab. Herne Hill. London.) FRANCK.

Hendrik Preter Barendrecht, *Eine einfache Wasserstoffelektrode.* Vf. beschreibt eine Vereinfachung der WALPOLESchen Elektrode (Biochem. Journ. 7. 410; C. 1914. I. 513) zur Reaktionsbest. biologischer Fl., die jederzeit eine genaue und schnelle Anwendung auch bei CO_2 - u. O_2 -haltigen Medien erlaubt. (Biochem. Journ. 9. 66—70. März. [25/1.] 1915. Netherland Yeast and Spirit Manufactory. Delft, Holland.) FRANCK.

Paul S. Epstein, *Zur Theorie des Starkeffekts. (Vorläufige Mitteilung.)* (Vgl. N. BOHR, Philos. Magazine [6] 27. 506; C. 1914. I. 1629.) Die BOHRsche Theorie des Starkeffekts wird bei der Balmerserie des Wasserstoffs ausführlich behandelt. Die Resultate der Berechnung stimmen für H_α und H_β vorzüglich, für H_γ etwas weniger gut, für H_δ nur unbefriedigend mit den Verss. überein. (Physikal. Ztschr. 17. 148—50. 15/4. [26/3.] München.) BYK.

O. M. Corbino und G. C. Trabacchi, *Fortdauer der Ströme in den photoelektrischen Zellen nach Unterdrückung des erregenden Lichts. II.* (Vgl. S. 1007.) Die experimentelle Anordnung wird im einzelnen beschrieben, und zwar der elektrische

Teil, der rotierende Unterbrecher, der optische Teil, sowie der Gang eines Vers. Es ergibt sich, daß nach Unterbrechung der Belichtung ein Reststrom bestehen bleibt. Er läßt sich bis zu Zeiten von der Größenordnung von $\frac{1}{100}$ Sekunde nachweisen; er nimmt mit der Zeit um so schneller ab, je höher die an der Zelle liegende Spannung ist. Besondere Verss. zeigen, daß diese Nachwirkung nicht auf nachträgliche Emission von Elektronen seitens des Metalls im Dunklen zurückzuführen ist, sondern auf die Existenz von durch Stoßionisation erzeugten Ionen innerhalb des Gasraums, die auf dem Wege zu den Elektroden neue erzeugen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1173—81. 24/10. 1915.) BYK.

Raphael Ed. Liesegang, *Reifungsvorgänge*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 75. 374; C. 1911. I. 619.) Die Ostwaldreifung, die auf intermediärer Lsg. der kleineren Teilchen beruht, ist in einer erstarrten Gelatineschicht ausgeschlossen. Es muß also noch andere Arten der Reifung geben. (Photographische Korrespondenz 1915; 3 Seiten. 26/4. Sep. v. Vf.) BYK.

Raphael Ed. Liesegang, *Über einen Einfluß des Lichtes auf Papier*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Nicht nur holzschliffhaltiges, sondern auch ganz reines Papier ist lichtempfindlich. Der latente Lichteindruck äußert sich darin, daß das belichtete Papier sich mit Pyrogallol und Sodalsg. braun färbt. Diese Entwicklungsfähigkeit hängt mit einer Aktivierung des O_2 an den belichteten Stellen zusammen. Was im Licht reagiert, ist die Harzleimung. Mit den ungeleimten Filtrierpapieren ist der Effekt nicht zu erreichen. (Photographische Korrespondenz 1915; 2 Seiten. 26/4. Sep. v. Vf.) BYK.

Thadée Peczalski, *Das Gesetz für die Gesamtstrahlung und die Lichtabgabe der Metalle bei hohen Temperaturen*. Die Gesamtstrahlung wird für nicht schwarze Metalle durch die Formel gegeben: $E = \sigma T^n$, wobei der Exponent n im allgemeinen einen größeren Wert als 4, denjenigen für den schwarzen Körper, hat. Für Tantal findet Vf. aus seinen Messungen $n = 4,2$. Für Graphit wird die Strahlung bis auf einen konstanten Faktor schwarz gefunden. Damit ein Körper bei 1900° die Einheit der Strahlung ergibt, muß $n = 10$ sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 294—96. 21/2. [14/2.]) BYK.

Walther Gerlach, *Bemerkung über die Konstante der Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers*. Notiz zu der gleichnamigen Abhandlung des Herrn W. W. Coblentz. (Vgl. COBLENTZ, Physikal. Ztschr. 15. 762; C. 1914. II. 1141.) Die Abweichung des COBLENTZschen Wertes der Konstante von dem Wert des Vfs. (Ann. der Physik [4] 38. 1; C. 1912. II. 85) hat ihren Grund nicht in der Wärmeableitung an den Streifenenden, wie durch direkte Kontrollverss., durch Messungen an langen und kurzen Streifen und durch Messungen im Vakuum gezeigt wird. (Physikal. Ztschr. 17. 150—51. 15/4. [1/4.] Tübingen. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Voege, *Weitere Ausbildung der objektiven Photometrie mit Hilfe lichtelektrischer Alkalizellen und ihre Anwendung auf Beleuchtungsmessungen*. In einem in der Deutschen Beleuchtungstechnischen Gesellschaft am 23/10. 1915 gehaltenen Vortrag werden weitere Erfahrungen über die Lichtmessungen mittels lichtelektrischer Alkalizellen (vgl. Journ. f. Gasbeleuchtung 57. 434; C. 1914. II. 1085) mitgeteilt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 59. 19—20. 8/1.) PFLÜCKE.

O. M. Corbino und G. C. Trabacchi, *Über die Wirkungsweise des Ruhmkorffschen Induktoriums mit elektrolytischem Unterbrecher*. (Vgl. S. 1218.) Vff. ver-

folgen in ihrem zeitlichen Verlauf den Primärstrom, den Sekundärstrom in der Röntgenröhre und die im Sekundärkreis wirksame EMK. Zum Studium dieser elektrischen Elemente dient die Ablenkung des Kathodenstrahlbündels in der BRAUNschen Röhre. Als Resultat der Verss. ergibt sich, daß für nicht zu ausgedehnte Anlagen man zum Betrieb von Röntgenröhren zweckmäßig Wechselstrom mit elektrolytischem Synchronunterbrecher benutzt. Hierbei wird außer der Kostenersparnis und der einfachen und zuverlässigen Handhabung der Vorteil erreicht, daß die inverse EMK. vollständig ausgeschlossen wird. Man erhält Ströme von 2—3 Milliampere, was für die Radioskopie ausreicht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 453—60. 7/12. 1915. Rom. Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

Anorganische Chemie.

F. H. Jeffery, *Die Elektrolyse von Salpeter-, Schwefel- und Orthophosphorsäure mit einer Goldanode.* Der Vf. hat HNO_3 , H_2SO_4 u. H_3PO_4 in verschiedenen Konzentrationen der *Elektrolyse* mit einer *Goldanode* unterworfen. Das Gold geht offenbar zum größten Teil als Komplexanion in Lsg. Die Lsgg. scheiden zum Teil während der Elektrolyse, zum Teil beim Verd. mit W. ein braunes Pulver, offenbar ein Gemisch von Au_2O u. Au_3O_2 ab. Beim Verdunsten der Lsg. von der Elektrolyse der HNO_3 über H_2SO_4 wurden citronengelbe Krystalle erhalten, deren Analyse auf die Formel $\text{HAu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stimmt. (Chem. News 112. 227—31. 5/11. [19/10.*] 1915.) JUNG.

F. H. Jeffery, *Die Elektrolyse konzentrierter Chlorwasserstoffsäure mittels einer Kupferanode.* Die in einer N-Atmosphäre ausgeführten Elektrolysen von HCl unter Verwendung einer Kupferanode lassen darauf schließen, daß Cu als Komplexanion in Lsg. geht und in Ggw. von HCl im Überschuß, Ionen entsprechend H_2CuCl_3 , vorhanden sind. Da sich gegen Ende der Elektrolyse CuCl bildet, findet möglicherweise die folgende Rk. statt: $\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons \text{CuCl} + 2\text{Cl}$. Eine andere Erklärung wäre, daß CuCl direkt aus dem Chloridion u. der Kupferanode gebildet wird und sich ohne Dissoziation in der HCl löst, bis eine gesättigte Lsg. entstanden ist, und CuCl sich am Boden im weiteren Verlauf der Elektrolyse abscheidet. (Chem. News 112. 235—36. 12/11. [19/10.*] 1915.) JUNG.

W. B. Haines, *Ionenbeweglichkeiten in Wasserstoff. II.* (Vgl. Philos. Magazine [6] 30. 503; C. 1915. II. 1275.) Vf. beschreibt Messungen der Beweglichkeiten des positiven Ions und dreier negativer Ionen in H_2 über ein Druckintervall von 8—76 cm. Die Resultate für zwei der negativen Ionen werden durch die Gleichungen wiedergegeben: $P \cdot u = 604,7$ und $P \cdot u = 1206$. Dabei bedeuten P Druck und u Beweglichkeit. Für die dritte und leichteste Ionengattung läßt sich die Beweglichkeit noch nicht so genau formulieren. Theoretische Betrachtungen lassen vermuten, daß die drei negativen Ionen aus Bestandteilen aufgebaut sind, die beziehungsweise 1,3 und 6 Moleküle H_2 pro Elektronenladung enthalten. Im positiven Ion kommen 9 Moleküle H_2 auf die Einheitsladung. (Philos. Magazine [6] 31. 339—47. April. Imperial College of Science and Technology.) BYK.

Henry Le Chatelier, *Über die Gesetze der Auflösung.* (Antwort an Herrn Colson.) (Vgl. A. COLSON, S. 500 und 549.) Die von COLSON gefundenen Gleichgewichtswärmen von NaCl stehen im Widerspruch mit den Hauptsätzen der Thermodynamik und sind daher von vorn herein sehr unwahrscheinlich. Sie sind in der Tat mit einer Reihe von Fehlerquellen belastet (Benetzungswärme des

trockenen Pulvers; Abhängigkeit der Lösungswärme von der Korngröße, partielle B. des Hydrats mit 2 Mol. W.). Hierzu kommt noch die Kleinheit der zu messenden Temperaturniedrigung. Unter Berücksichtigung aller dieser Umstände kommt man für die Gleichgewichtswärme in der Nähe von 0° auf -70 Cal, statt auf $+30$ Cal. Hiernach ist thermodynamisch ein Minimum (nicht ein Maximum, wie COLSON sagt) der Löslichkeit zu erwarten, das in der Nähe von -10° liegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 29—32. 3/1.) BYK.

Giuseppe Scarpa, *Thermische Analyse der Gemische von Alkalihydraten mit den entsprechenden Halogeniden. III. Lithiumverbindungen.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 738; C. 1915. II. 311, sowie S. 1052.) Die untersuchten Systeme sind: LiOH-LiF , LiOH-LiCl , LiOH-LiBr , LiOH-LiJ . Das Hydrat gibt mit dem Fluorid ein einfaches Eutekticum und feste Lsgg. zweier Art in ziemlich engen Grenzen, mit dem Chlorid, Bromid und Jodid je eine Verb., die bisher nicht bekannt waren, und denen wahrscheinlich die Formeln zukommen: $2 \text{LiOH} \cdot 3 \text{LiCl}$, $3 \text{LiOH} \cdot \text{LiBr}$, $4 \text{LiOH} \cdot \text{LiJ}$. Die schon für Na und K beobachtete Gesetzmäßigkeit, wonach die Tendenz zur B. von Verb. mit abnehmender Elektroaffinität des Kations wächst, bewährt sich auch bei Li. Dies stimmt mit der Komplexbildungstheorie von ABEGG und BODLÄNDER überein. Die Mischbarkeit im festen Zustand wächst vom Li bis zum K. Sie nimmt ferner von den Fluoriden zu den Jodiden hin ab. Dies steht in Übereinstimmung damit, daß in verschiedenen Sulfat- und Silicatmineralien Fl partiell durch OH ersetzbar ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 476—82. 7/12. Padua. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.) BYK.

Pierre Breteau, *Über das phosphoreszierende Calciumsulfid.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 76—79. März. — C. 1916. I. 323.) DÜSTERBEHN.

C. Benedicks, *Neue thermoelektrische Methode zum Studium der Allotropie des Eisens und anderer Metalle.* Wird eine Stelle eines metallischen Leitungsdrahts auf eine höhere Temp. erwärmt, und verändert die Erwärmungsstelle ihren Ort auf dem Draht, so entsteht eine thermoelektromotorische Kraft, sofern zwischen den beiden Temp. des Drahtes ein allotropischer Umwandlungspunkt liegt. Vf. zieht einen ein Galvanometer schließenden Fe-Draht mit gleichmäßiger Geschwindigkeit durch einen elektrischen Ofen. Ist dessen Temp. oberhalb 875° , so tritt eine recht erhebliche, linear mit der Temp. zunehmende EMK. auf. Sie zeigt die bei dieser Temp. eintretende Umwandlung des Fe in die Modifikation A_2 an. Auch unterhalb 875° hat man eine kleinere EMK., die sich bis zu 600° hinab verfolgen läßt. Doch ist die Umwandlung in A_2 nicht wie die in A_1 aus einem deutlichen Sprung der EMK. bei einer bestimmten Temp. zu erkennen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 297—99. 21/2. [14/2.]) BYK.

F. C. Thompson, *Die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von reinem Eisen in Beziehung zur Krystallgröße.* Das angewandte Material war reines schwedisches Stabeisen, das vor dem Guß mit 0,04% Al versetzt war, um es blasenfrei zu machen. Es enthielt 99,87% Fe. Der Rest bestand aus C, Si, Mn, S, P. Der spezifische elektrische Widerstand und die magnetischen Eigenschaften wurden in den folgenden verschiedenen Zuständen des Materials bestimmt, wobei jedesmal sorgfältig die Anzahl Krystalle pro cm mkr. gemessen wurde: 1. in unbearbeitetem Zustand, 2. normalisiert, d. h. auf 900° erhitzt und in Luft gekühlt, 3. auf 900° erhitzt und im Muffelofen 12 Stdn. gekühlt, 4. auf 900° erhitzt und nach Verbleiben bei dieser Temp. während 15 Stdn. im Ofen 40 Stdn. lang gekühlt, 5. auf 900° erhitzt und nach dem Abschrecken in kaltem W. bei 650° ge-

tempert. In den so erhaltenen 5 verschiedenen Proben variierte die Zahl der Krystalle pro cm von 10—690. Vf. sieht die Berührungsstelle je zweier Krystallindividuen als mit amorphem Material erfüllt an, das einen anderen und zwar höheren spezifischen Widerstand besitzt als das krystallinische. Hieraus leitet er eine lineare Beziehung zwischen dem beobachteten spezifischen Widerstand und der Krystallzahl pro cm ab, die sich an den untersuchten Fe-Proben bestätigt. Für reines Fe ergibt sich so der spezifische Widerstand zu $6,83 + 1,72 n \cdot 10^{-3}$ Mikroohm pro ccm, wobei n die Anzahl Krystalle pro cm bedeutet. Die großen Unterschiede, die im allgemeinen für den spezifischen Widerstand auch von reinem Fe im Gegensatz zu anderen Metallen gefunden werden, beruhen wahrscheinlich auf den hier besonders großen Unterschieden der Krystallzahl von Material zu Material. Für Legierungen aus Cu, Ni und Zn, die Vf. untersucht hat, zeigt sich merkwürdigerweise kein Einfluß der Krystallgröße. Vf. erklärt dies durch mechanische Spannungen, die bewirken sollen, daß der Widerstand der krystallinischen und amorphen Partien sich ausgleicht. Einige Anwendungen auf die Erklärung der Abhängigkeit des Widerstandes der Stähle vom C-Gehalt werden gegeben. Ähnliche Widerstandsverhältnisse, wie sie Vf. hier auseinandersetzt, treten auch in kolloidalen Lsgg. infolge von deren Struktur auf. Auf den Peltiereffekt, den die vorausgesetzte Struktur des Fe zur Folge hat, geht Vf. unter Bezugnahme auf eine Theorie von RAYLEIGH (Nature 54. 154) ein. Die magnetischen Eigenschaften der Fe-Proben wurden ballistisch bestimmt. Die Verss. ergeben, daß die maximale Induktion in einem Feld von 95 Gauß und der remanente Magnetismus unabhängig von der Krystallgröße sind. Dies soll daher rühren, daß diese Eigenschaften überhaupt nur von dem krystallinischen Material, nicht aber von seinen Grenzflächen abhängen. Die Koerzitivkraft dagegen nimmt regelmäßig mit der Anzahl der Krystalle pro cm zu, und zugleich zeigt sich eine entsprechende Zunahme in dem Hysteresisverlust pro Zyklus. Die Beziehung ist in beiden Fällen nahezu eine lineare. Zwischen dem Hysteresisverlust e und der Härte H der Materialien, die Vf. ebenfalls bestimmte, besteht die Beziehung: $e = 30 H^{1.5}$. Die Resultate haben praktisches Interesse, insofern es möglich erscheint, durch geeignetes Glühen von Fe und entsprechende Wahl der Krystallgröße Fe von niedriger Hysteresis für Transformatoren usw. herzustellen. Die bezüglich der maximalen Induktion erhaltenen Resultate sprechen gegen die Auffassung, daß die hohe Permeabilität von Al, Si oder P-haltigem Fe durch die durch diese Zusätze bedingte Vergrößerung der Krystalle hervorgerufen wird. Vf. sucht den Grund hierfür vielmehr in einer Entziehung von O₂ durch diese Zusätze. (Philos. Magazine [6] 31. 357—66. April. Physikal. Labb. der Abteilung für angewandte Wissenschaften an der Univ. Sheffield.)

BYK.

W. Oechsner de Coninck, *Dichte der Lösungen von Urannitrat in Wasser, Alkohol und einigen Säuren*. Es werden die D.D. der Lsgg. von reinem Urannitrat verschiedener Konzentration in W., 85%ig. A., Methylalkohol, Essigsäure, D. 1,055, HNO₃, D. 1,153, H₂SO₄, D. 1,138, und HBr, D. 1,21, bei verschiedenen Temp. mitgeteilt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 422—24. 5.—20/12. [5/11.] 1915. Montpellier. Chem. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

A. Ssachanow und P. Gontscharow, *Über die Einwirkung der Elektrolyte auf das Dissoziationsvermögen von Lösungsmitteln II*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 87. 441; C. 1914. II. 108.) Die elektrometrische Unters. der Dissoziation von AgNO₃ in Ggw. von zunehmenden Mengen NH₄NO₃, KClO₃ und LiClO₃ ergab, daß die Konzentration der Ag-Ionen entsprechend der Konzentrationszunahme der neutralen Salze abnimmt. Die elektrometrische Unters. von Wasserstoffnormalelementen er-

gab, daß die absol. Größe des *Potentials der Wasserstoffelektrode* in essigsäuren und salzsauren Lsgg. bei Zugabe der „neutralen“ Salze kleiner wird. Besonders stark wirken in dieser Beziehung Salze, welche begierig W. aufnehmen. Die Annahme, daß neutrale Salze die *Dissoziation von SS.* erhöhen und damit die absol. Größe der Spannung der H-Elektrode erniedrigen, erwies sich als irrtümlich. Diese Annahme würde zu einer Dissoziationsstufe > 1 führen. Die Hypothese der *dissozierenden Wrkg. der Ionen* auf die Dissoziation steht also in vollem Widerspruch mit den Tatsachen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1244—60. 24/7. 1915. Anorgan. u. physik.-chem. Lab. Univ. Odessa.) SCHÖNFELD.

Oechsner de Coninck und Gérard, *Atomgewicht des Wismuts*. Technisches Bi wurde zur Entfernung einer geringen Beimengung von S und As mehrfach mit Salpeter geschmolzen, sodann in Chlorid verwandelt und dieses durch H reduziert. Das Chlorid und das reduzierte Bi wurden gewogen. Das At.-Gew. wurde im Mittel von 4 derartigen Bestst. zu 208,50 gefunden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 252. [14/2.*]) DÜSTERBEHN.

Alpheus W. Smith, *Über den Halleffekt und verwandte Erscheinungen*. (Vgl. LIVENS, Philos. Magazine [6] 30. 526; C. 1915. II. 1275.) Eine genauere Zusammenstellung der Versuchsdaten für Bi, Te, Sb, Co, Ag, Cu, Si zeigt, daß die Regel, wonach der Halleffekt und die verwandten Effekte stets zugleich ihr Vorzeichen wechseln, nicht durchgehend zutrifft. Der Parallelismus des Halleffekts und der magnetischen Permeabilität, bzgl. ihrer Temperaturabhängigkeit ist kein so vollständiger, wie LIVENS meint; denn sonst müßte das Verhältnis der HALLSchen EMK. und der magnetischen Suszeptibilität von der Temp. unabhängig sein, was indes nicht der Fall ist. (Philos. Magazine [6] 31. 367—68. April. Ohio State University, Columbus, Ohio.) BYK.

Manne Siegbahn und Einar Friman, *Über die Hochfrequenzspektren der Elemente Gold bis Uran*. (Philos. Magazine [6] 31. 403—6. — C. 1916. I. 966.) BYK.

Ch. M. van Deventer, *Über galvanische Veredlung von Metallen mit Alkohol*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 71. 117; C. 1910. I. 1196.) In einem im Original abgebildeten App. wurde die Selbstveredlung von Zn und Cd und die Veredlungen von (Zn, Mg), (Cd, Mg), (Cd, Zn) und (Sn, Cd) unters. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt. Die Veredlungsflüssigkeit ist als ein Semiisolator zu betrachten. Der veredelte Stoff bedeckt sich mit einer Salzschiebt, die in der Fl. unl. ist und schlecht leitet. Die Veredlung bleibt aus, sobald sich keine Salzschiebt bildet. Der veredelte Stoff ist als eine Elektrode von II. Art zu betrachten. Die Veredelungserscheinungen können als Erscheinungen einer Zelle mit einer Elektrode von II. Art aufgefaßt werden. Die Veredlung von Sn gegenüber Pb in HCl findet auch ohne A. statt. (Chemisch Weekblad 13. 173—83. 12/2. Utrecht.) SCHÖNFELD.

Organische Chemie.

M. Padoa und Fernanda Corsini, *Diffusionsgeschwindigkeit und Hydratation in Lösung*. (Vgl. S. 1003.) HERZOG hat (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 1003) Mol.-Geww. aus dem Koeffizienten der inneren Reibung und dem Diffusionskoeffizienten berechnet. Da der letztere mit eintretender Hydratation abnimmt, so sollte man bei hydratisierten Molekülen zu große Mol.-Geww. finden, so daß auf diese Weise Hydratation zu erkennen wäre. Die Diffusion bestimmt Vf., indem er in einer

Reihe von Schichten einer Fl-Säule die Konzentrationen ermittelt und konstruiert hierzu einen besonderen App. So erhält er die folgenden Diffusionskoeffizienten: *Methylalkohol* 0,739 (24°), *Äthylalkohol* 0,396 (20°), *Glycerin* 0,555 (24°), *Phenol* 0,525 (22°), *Rohrzucker* 0,442 (22°), *Acetamid* 0,709 (24°), *Hexamethylentetramin* 0,543 (21°). Hieraus berechnen sich im Verein mit den anderweitig bekannten D.D. und Koeffizienten der inneren Reibung Hydratationen von 1,9 Mol. W. pro Mol. gelöster Substanz für Methylalkohol bis zu 15,0 Mol. W. bei Äthylalkohol. Als Gegenprobe werden die Diffusionskoeffizienten von *Naphthalin* (1,059 bei 24°), *Diphenyl* (1,016 bei 26°), *Dibenzil* (0,953 bei 26°) in Bzl. bestimmt und die Mol.-Geww. hieraus ausgerechnet. Sie ergeben sich als n., was nach den Verss. von PADOA und MATTEUCCI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. II. 590; C. 1915. I. 819) über die Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung zu erwarten war. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 461—67. 7/12. 1915.) BYK.

W. A. Drushel, *Über einfache und gemischte Alkylphosphate*. Vf. stellte nach dem Verf. von LOSSEN u. KÖHLER einige Ester der Orthophosphorsäure dar u. untersuchte die Eigenschaften u. das Verhalten derselben. *Trimethylphosphat*, $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4$: Kp.₋₇₆₀ 197°; D.^o 1,218; D.²² 1,200; l. in W. von 25° 1:1. — *Triäthylphosphat*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$: Kp.₋₇₆₀ 215°; D.^o 1,071; D.²² 1,056; l. in W. von 25° 1:1. — *Tripäthylphosphat*, $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{PO}_4$ (im Vakuum unzers. destillierbar): Kp.₋₁₅ 131°; D.^o 1,026; D.²² 1,007; l. in W. von 25° 1:155. — *Triisobutylphosphat*, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ (im Vakuum unzers. destillierbar): Kp.₋₁₅ 152°; D.^o 0,978; D.²² 0,965; l. in W. von 25° 1: über 1000. — *Dimethyläthylphosphat*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{PO}_4$: Kp.₋₇₆₀ 203°; D.^o 1,176; D.²² 1,161; l. in W. von 25° 1:1. — *Dimethylpropylphosphat*, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{PO}_4$: Kp.₋₁₅ 116°; D.^o 1,195; D.²² 1,180; l. in W. von 25° 1:1. — *Methyläthylpropylphosphat*, $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{PO}_4$: Kp.₋₂₀ 129°; D.^o 1,077; D.²² 1,059; l. in W. von 25° 1:22. — *Diäthylpropylphosphat*, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{PO}_4$: Kp.₋₂₀ 130°; D.^o 1,098; D.²² 1,077; l. in W. von 25° 1:1. — *Äthyläthylpropylphosphat*, $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{PO}_4$: Kp.₋₂₀ 145°; D.^o 1,046; D.²² 1,025; l. in W. von 25° 1:45. — Die Alkylphosphate sind in $\frac{1}{10}$ -n. HCl noch sehr stabil, werden aber durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ schnell verseift. Die Alkylgruppen sind sämtlich hydrolysisierbar; die erste Gruppe ist viel leichter als die zweite u. dritte angreifbar. Ester vom Typus $\text{R}_2\text{R}'\text{PO}_4$ geben bei der Hydrolyse ein Gemisch der Typen $\text{HRR}'\text{PO}_4$ und HR_2PO_4 . (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 643—48. Dez. 1915. KENT Chem. Lab. of YALE Univ.) GROSCHUFF.

Richard Meyer, *Die Phthaleine*. Zusammenfassung der Forschungsergebnisse A. VON BAEYERS auf dem Gebiete der Phthaleine. (Die Naturwissenschaften 3. 576—82. Braunschweig) FÖRSTER.

C. Harries, *Adolf von Baeyer und sein Einfluß auf die Entwicklung der Chemie der hydroaromatischen Verbindungen und Terpenkörper*. Überblick über die Arbeiten A. VON BAEYERS auf dem Gebiete der Terpenchemie und Würdigung der Bedeutung ihres Einflusses. (Die Naturwissenschaften 3. 587—94. Kiel.) FÖRSTER.

J. L. Hamonet, *Wahre Homologe des Glycerins: Heptantriol*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 975; C. 1904. I. 1400.) Die Darst. des nächsten Homologen, des Pentantriols, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, gelingt nicht, weil die Halogenäther, $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{X}$, bei welchen $n = 2$ ist, kein Mg-Derivat bilden. Geht man aber vom Mg-Derivat des Jodmethoxypropans-1,3 aus und behandelt es zuerst mit Äthylformiat und darauf mit W., so gelangt man zum *Dimethylin-1,7 des Heptantriols-1,4,7*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CHOH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{OCH}_3$, Fl., Kp. 246—248°, D.¹⁵ 0,969. Zur Überführung dieses Diäthers in das Glycerin kann man zwei Wege einschlagen.

Man kann durch Einw. von HBr in der Kälte Dibrom-1,7-heptanol-4, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CHOH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, durch Einw. von HBr in der Hitze Tribromheptan-1,4,7, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CHBr}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, darstellen, diese in das korrespondierende Diacetin, bezw. Triacetin überführen und durch Verseifung derselben das Glycerin gewinnen. Eine direkte Überführung der Bromderivate durch sd. W. in das Glycerin gelingt nicht, vielmehr erhält man hierbei aus dem Dibrom-1,7-heptanol-4 und dem Tribromheptan-1,4,7 *Propylolotetrahydrofuran*, $\text{CH}_2\text{OH}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{O}$, und bei der Dest. des Dibromheptanols unter Abspaltung von HBr *Brompropyltetrahydrofuran*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{O}$. Der zweite, direkte Weg zur Darst. des Glycerins besteht darin, das obige Dimethylin in der Kälte mit wasserfreier HJ zu behandeln; man entfernt das gel. gebliebene Jodmethyl und das unzersetzte Dimethylin durch Ä. und unterwirft die wss. Glycerinlsg. der Dest. Das *Heptantriol*, $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$, bildet eine sehr dickliche, bitter schmeckende Fl., $K_{p_{20}} 230-232^\circ$, $D_{18} 1,075$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 225-26. [7/2.*]) DÜSTERBEHN.

E. E. Blaise, *Über die Charakterisierung der Chlorketone*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 666; C. 1914. II. 761.) Es gelingt, die normalen Semicarbazone der Chlorketone zu erhalten, indem man 1 Mol. des Ketons mit 1,5 Mol. Semicarbazidchlorhydrat in wss. Lsg. reagieren läßt. Trichlormethylmethylketon bildete die einzige Ausnahme. Die Verwendung von Semicarbazidchlorhydrat in Ggw. von Na-Acetat ist nicht zu empfehlen; gelingt die Darst. mit Semicarbazidchlorhydrat nicht, so verwende man das freie Semicarbazid in alkoh. Lsg. Zur Reinigung der Semicarbazone, welche leicht zersetzliche Körper sind, wäscht man das abgesaugte Prod. mit W. und sodann mit Bzl. oder Chlf., löst es bei einer 50° nicht übersteigenden Temp. noch feucht in viel Bzl. oder Chlf., trocknet die Lsg. mit etwas Na_2SO_4 , filtriert und bewirkt durch Abkühlen die Krystallisation. — Die Semicarbazone der α -Monochlorketone lassen sich leicht dadurch in die Semicarbazone der entsprechenden Oxyketone verwandeln, daß man sie einige Stunden mit einer wss. K_2CO_3 -Lsg. in Berührung läßt. Durch Erhitzen mit einer alkoh. Lsg. von wasserfreiem Na-Acetat auf dem Wasserbade gelangt man zu den Semicarbazonen der Acetate der letztgenannten Oxyketone. Die α -Dichlorketone, $\text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$, bilden ebenfalls die normalen Semicarbazone, während die Ketone, $\text{R}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{R}'$, Disemicarbazone, $\text{R}\cdot\text{C}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{C}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{R}'$, liefern. Durch Behandeln der Dichlorketone, $\text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$, mit überschüssigem Semicarbazid erhält man gleichfalls Disemicarbazone, $\text{CH}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{C}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{R}$. Die letzteren Disemicarbazone sind in den organischen Lösungsmitteln, ausgenommen in Eg. und Ameisensäure, unl. Eine Überführung der Semicarbazone der Dichlorketone in ringförmige, 3 Atome N enthaltende Verb. gelang nicht.

$\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{CH}_3$, glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen aus Chlf., F. 148° (MAQUENNEScher Block), F. $143-145^\circ$ unter Zers. beim langsamen Erhitzen. — $\text{CH}_3\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{CH}_3$, farblose Krystalle aus A. oder Wasser, F. 202° , wl. in sd. A. — $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OCOCH}_3)\cdot\text{C}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{CH}_3$, Blättchen aus A., F. 161° , ll. in A. — $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, Nadeln, F. 157° . Die Überführung in das Semicarbazon des Oxyketons und dessen Acetats lieferte schlechte Ergebnisse. — $\text{CHCl}_2\cdot\text{C}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, rechtwinklige, im Vakuum matt werdende Krystalle aus Bzl., F. 142° . — Disemicarbazon des *Äthylglyoxals*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_6 = \text{CH}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{C}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, Blättchen aus Eg., F. oberhalb 230° , wl. in sd. W., swl. in A., zl. in sd. Eg. — Disemicarbazon des *Diacetyls*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_6 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{C}(\text{CON}_3\text{H}_3)\cdot\text{CH}_3$, sandiges Krystallpulver, F. oberhalb 230° , unl. in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von sd. Ameisensäure, wird durch längeres Kochen mit dieser S. oder HCl rot gefärbt, im letzteren Falle unter Ab-

spaltung von Diacetyl. — $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{C}(\text{CON}_2\text{H}_5)\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$, Blättchen aus Bzl., F. 114°. — $\text{CCl}_2\cdot\text{C}(\text{CON}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$, weiße Nadeln aus A. bei einer 60° nicht übersteigenden Temp., F. 140° (MAQUENNEScher Block), erweichen beim langsamen Erhitzen bei 95° und schm. unvollständig und unter Gasentw., F. bei 100°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 425—28. 5.—20/12. [11/11.] 1915.) DÜSTERBEHN.

K. A. Vesterberg, *Über Lanthanacetat und dessen Hydrolyse*. Krystallisiertes Lanthanacetat hat die Zus. $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und verliert bei 100° $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. In 100 g W. lösen sich bei 18° von wasserfreiem Acetat 20,43 g. In $\frac{1}{5}$ - u. $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. ist Lanthanacetat zu 0,31% hydrolysiert. (Ztschr. f. anorg. Ch. 94. 371—76. 21/3. 1916. [21/12. 1915.] Analyt. Lab. Univ. Stockholm.) JUNG.

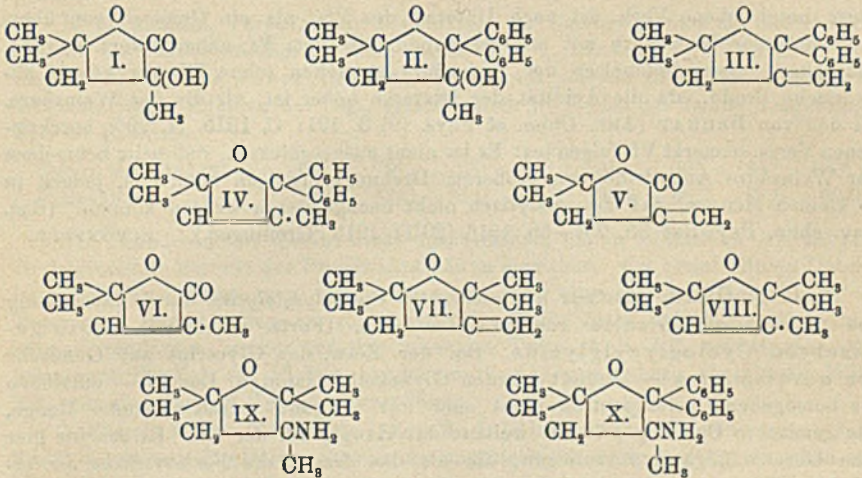
A. Korošar, *Theoretische Betrachtungen über die Hydrogenisation auf Grund der bei der Hydrogenisation von Fumarsäure mit Palladiumsol als Katalysator ausgeführten Geschwindigkeitsmessungen*. Bei der Reduktion von Fumarsäure in Ggw. von Pd wurde folgendes beobachtet. Der Temperaturkoeffizient für 10° = 1,25. Die Geschwindigkeit entsprach der $\frac{2}{3}$ sten Potenz der Rührgeschwindigkeit. Wird die Katalysatoroberfläche um das Doppelte vergrößert, so nimmt die Geschwindigkeit mehr als um den doppelten Betrag zu. Bei weiterer Erhöhung des Pd-Gehalts gelangt man schließlich zu einer Grenzggeschwindigkeit. Drückt man die Reduktionsgeschwindigkeit in ccm H bei 20° und 760 mm Druck aus, die in 1 Minute addiert werden, so ergeben sich aus der Unters. folgende Werte: Fumarsäure 1,52; Glutaconsäure 1,55; Undekylensäure 1,6; α -Crotonsäure 1,44; Zimtsäure 1,48. (Chemisch Weekblad 13. 98—107. 22/1. Rijwrijk.) SCHÖNFELD.

Moritz Kohn und Alfons Osterseizer, *Umsetzungen von Lactonen*. II. Mitteilung (I. vgl. KOHN, Monatshefte f. Chemie 34. 1729; C. 1914. I. 638). Für den bei Einw. des Phenylmagnesiumbromids auf das Lacton der 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol-1-säure (I.) erhaltenen Körper $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_2$ war die Struktur eines tertiären Alkohols der Tetrahydrofuranreihe (II.) in Betracht gezogen. Mit dieser Auffassung steht das Verhalten der S. in vollem Einklang. Sie reagiert nicht mit Phenylhydrazin und mit Phenylmagnesiumbromid, dagegen spaltet sie leicht W. ab unter B. der ungesättigten Verb. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}$, der auf Grund ihrer Bildungsweise die Konstitution III. oder IV. zugeschrieben wird. Das Oxylacton (I.) läßt sich glatt in sein Acetat überführen. Durch Erhitzen mit HBr erhält man aus dem Oxylacton ein ungesättigtes Lacton $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ (V. oder VI.). Das bei Einw. von Magnesiummethyljodid auf das ungesättigte Lacton zu erwartende Diol wurde durch Anhydrierung mittels Schwefelsäure in sein Oxyd, ein ungesättigtes Tetrahydrofuran-derivat (VII. oder VIII.), umgewandelt.

Das durch Einw. von CH_3MgJ auf das Lacton der 2-Amino-2,4-dimethylpentan-4-ol-1-säure entstehende 4-Amino-2,4,5-trimethyl-2,5-hexandiol wurde durch Anhydrierung in die Base $\text{C}_9\text{H}_9\text{ON}$ übergeführt. Wegen ihres verhältnismäßig niedrigen F. und aus Analogiegründen wird sie als Aminotetrahydrofuran-derivat (Aminopentamethyltetramethylenoxyd (IX.) aufgefaßt. — Die aus dem 5,5-Diphenyl-2,4-dimethylpentan-4-amino-2,5-diol durch Anhydrierung mittels Schwefelsäure erhaltene Base $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{ON}$ entfärbt Permanganat in k. schwefelsaurer Lsg. nur langsam. Es wird ihr daher gleichfalls die cyclische Struktur eines Aminotetrahydrofuran-derivats (Trimethyl-diphenylaminotetramethylenoxyd (X.) zugeschrieben.

Experimentelles. Das Lacton der 2,4-Dimethylpentan-2,4-diol-1-säure (I.) liefert bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid in mäßig verd. Lsg. und Zerlegung der Magnesiumdoppelverb. mit verd. Essigsäure unter Kühlung einen Körper vom Kp._{13} 232—238°, der nach den Analysen das 5,5-Diphenyl-2,4-dimethylpentan-2,4,5-

triol darstellt; dieses gibt beim Erhitzen mit der mehrfachen Menge 45%ig. H_2SO_4 bis zur schwachen Verfärbung und Eingießen des gekühlten Gemisches in W. den Körper $C_{19}H_{32}O_3$ (II.); Nadelchen vom F. 114—115°; Kp.₇₄₃ 333—335°; reagiert nicht mit Hydroxylamin und Phenylmagnesiumbromid; gibt beim Destillieren mit wenig H_2SO_4 den Körper $C_{19}H_{20}O$ (III. oder IV.); lichtgelbe, dickliche Fl. von schwachem aromatischem Geruch, welche Brom lebhaft addiert; Kp.₁₆ 194—195°. — *Acetylderivat des Oxy lactons I.*, erhalten durch ungefähr $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen des Oxy lactons mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig konz. H_2SO_4 unter Rückfluß; Öl vom Kp.₁₆ 135—136°.



Ungesättigtes Lacton $C_7H_{10}O_2$ (V. oder VI.), erhalten durch 9-stdg. Erhitzen des Oxy lactons I. mit rauchender, bei 0° gesättigter HBr im Einschmelzrohr auf 100—105°, Eingießen des erkalteten Reaktionsgemisches in W., Filtrieren und Neutralisieren des Filtrats mit 50%ig. Pottaschelsg., Ausäthern und Destillieren des Rückstandes der äth. Lsg. im Vakuum; glasglänzende Krystalle vom F. 53—56° aus Lg.; Kp. 200—203° (unkorr.); Kp.₁₇ 97°; Kp.₁₀ 86°. — *Ungesättigtes Oxyd $C_9H_{16}O$ (VII. oder VIII.)*, erhalten durch direkte Anhydrierung des bei Einw. von äth. CH_3MgJ -Lsg. auf $C_7H_{10}O_2$ gebildeten rohen Diols mittels 10 Minuten langem Kochen mit 25%ig. H_2SO_4 unter Rückfluß, Abdestillieren des flüchtigen Öles und Sättigen des Destillats mit Pottasche; leicht bewegliche Fl., die den charakteristischen, intensiv campherartigen Geruch der 1,4-Oxyde zeigt und Brom energisch addiert; Kp. 125—128°.

Pikrat des 4-Amino-2,4,5-trimethylhexan-2,5-diols; erhalten durch Eindunsten einer wss., mit Pikrinsäure neutralisierten Lsg. des Diols über konz. H_2SO_4 ; in A. sll. Krystalle vom F. 134—137°. — *Aminopentamethyltetramethylenoxyd (IX.)*, erhalten durch 35 Minuten langes Kochen von 4-Amino-2,4,5-trimethylhexan-2,5-diol mit 45%ig. H_2SO_4 unter Rückfluß, Versetzen des abgekühlten Gemisches mit 25%ig. KOH, Sättigen mit Pottasche und Ausäthern; farblose, ziemlich leicht bewegliche, intensiv aminartig riechende Fl. vom Kp. 174—175° (unkorr.). Pikrat; in h. W. ll. Prismen. — *Phenylthioharnstoff der Base $C_9H_{19}ON$* , erhalten aus Base und Phenylsenfö; Nadelchen vom F. 134—136° aus Bzl. mit Lg.; sll. in Bzl. — *Benzylderivat der Base $C_9H_{19}ON$* , erhalten durch 2-stdg. Erhitzen von 1 Mol. Amin mit $1\frac{1}{3}$ Mol. Benzylchlorid im Ölbad auf 130°; farblose Fl. von schwachem Geruch; Kp.₁₀ 157—161°. Pikrat. Glitzerndes Krystallpulver vom F. 190—192° aus h. A.

Die Benzylbase gibt in verd. HCl beim Erwärmen mit überschüssiger KNO_3 -Lsg. ein Nitrosamin; kurze Säulen vom F. 58—61°.

Diphenyltrimethylaminotetramethylenoxyd, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}$ (X). Pikrat. Prismatische Nadeln vom F. 183—186°; swl. in W.; ll. in A. — *Phenylthioharnstoff der Base* $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{ON}$, körnige Kryställchen vom F. 162—163° aus Bzl. mit Lg.; ll. in Bzl. (Monatshefte f. Chemie 37. 37—51. 31/1. 1916. [28/10. 1915.] Wien. Chem. Lab. der Handelsakademie.) FÖRSTER.

J. J. Zwickler, *Über die Nichtexistenz der Metaweinsäure*. Die als *Metaweinsäure* beschriebene Verb. ist nach Unterss. des Vf. als ein Gemisch von übergeschmolzener Weinsäure mit anderen Prodd., die vom Vf. näher unters. werden, anzusehen. Beim Schmelzen der Weinsäure entstehen (ohne Wasserverlust) anhydrische Prodd., da die Acidität der letzteren höher ist, als die der Weinsäure. Zu den von BRUHAT (Ann. Chim. et Phys. [9] 3. 121; C. 1915. II. 995) beschriebenen Verss. bemerkt Vf. folgendes: Es ist nicht ausgeschlossen, daß beim Schmelzen der Weinsäure Anhydride von größerem Drehungsvermögen entstehen, jedoch in so kleinen Mengen, daß sie analytisch nicht nachgewiesen werden können. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 35. 254—59. 1916. [20/11. 1915.] Groningen.) SCHÖNFELD.

L. C. Maillard, *Synthese der gemischten Cycloglycylglycine durch Einwirkung von Glycerin auf Gemische von α -Aminosäuren*. (Forts. von S. 8.) I. Die gemischten Cycloglycylglycine. Bei der Einw. des Glycerins auf Gemische von α -Aminosäuren — studiert wurden Glykokoll, Alanin u. Leucin — entstehen die homogenen Cyclodipeptide nicht oder nur in ganz verschwindender Menge, das gemischte Cyclodipeptid ist weitaus das Hauptprod. der Rk. Es scheint hier eine Gesetzmäßigkeit vorzuliegen, die als das *Gesetz des Vorherrschens der gemischten Vereinigung* bezeichnet werden könnte.

II. Synthese des Cycloalanylglycins. Man löst äquimolekulare Mengen der beiden Aminosäuren, 2,67 g Alanin und 2,25 g Glykokoll, in möglichst wenig sd. W., gibt 20 g Glycerin von 30° Bé. hinzu, erhitzt langsam auf 170° (wobei der Geruch nach gebrannten Mandeln auftritt) und erhält die M. auf dieser Temp., bis die Kondensation beendet ist, d. h. gefälltes Kupferoxyd nicht mehr gelöst wird. Es werden ausführlich zwei Kunstgriffe beschrieben, durch welche einerseits das Reaktionsprod. zum Krystallisieren gebracht wird, andererseits geringe Mengen beigemengten Cycloglycylglycins entfernt werden. Das auf diese Weise erhaltene *Cycloalanylglycin*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$, weiße Nadeln aus A., F. 229° (korr.) unter gleichzeitiger, aber nicht vorheriger Zers., zll. in W., ll. in sd. A. Die wss. Lösung ist neutral und löst gefälltes Kupferoxyd nicht. Das Prod. dürfte das rac. Cycloalanylglycin sein.

III. Synthese des Cycloleucylglycins. Um das in Glycerin wl. Leucin leichter in Lsg. zu bringen und eine B. von Cycloleucylleucin zu verhindern, ist es ratsam, hier einen Überschuß von Glykokoll anzuwenden. Man erhitzt 2 g rac. Leucin mit 4 g Glykokoll und 30 g Glycerin von 30° Bé. in geeigneter Weise (vgl. Original) auf 175°, wobei der bereits früher erwähnte Geruch nach geröstetem Kakao und ein widerlicher Alkaloidgeruch zu bemerken ist. Die Trennung des Cycloleucylglycins vom gleichzeitig entstandenen Cycloglycylglycin erfolgt durch fraktioniertes Lösen der Krystalle in A., in welchem das Cycloleucylglycin leichter l. ist, als das Cycloglycylglycin. Das *Cycloleucylglycin* bildet weiße Nadeln von der Zus. $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$, F. 227° (korr.), vielleicht etwas zu niedrig, ll. in h. A.; Geschmack bitter. Die Verb. ist ohne Zweifel rac.

IV. Synthese des Cycloleucylvalins. Eine geringe Menge eines *Cycloleucylvalins*, $C_{10}H_{20}O_2N_2 = NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO$, wurde beim Erhitzen von Valin, welches etwas Leucin enthielt, mit Glycerin auf 170° erhalten. Weiße Nadeln aus A., F. 260° (korr.), unl. in W., l. in sd. A., l. in konz. H_2SO_4 ohne Zers., gleicht im Äußeren dem Cycloleucylleucin. Anfangs geschmacklos, nachher etwas bitter schmeckend. — Das Leucinimid von R. COHN (Ztschr. f. physiol. Ch. 29. 283) hat vermutlich etwas Cycloleucylvalin enthalten. (Ann. Chim. [9] 4. 225—52. Sept.-Okt. 1915.)

DÜSTERBEHN.

L. Maquenne, *Vergleichende Einwirkung der Saccharose und des Invertzuckers auf die Cuprokaliumlösung*. (Forts. von S. 362.) I. Einfluß der Temp. auf die Reduktion durch Invertzucker. Angewandt wurden 20 mg Invertzucker bei 36,2 ccm Gesamtvolumen der Lsg., einschließlich je 10 ccm der beiden Reagenslsgg., Zeit 10 Minuten:

Temp. des Bades . . .	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
Reduktion	58,0	63,0	64,0	65,0	66,0	66,5	67,0	68,0.

Die Temp. von 65° scheint nicht auszureichen, um in 10 Minuten die bei etwa 70° beginnende Periode der Proportionalität zu erreichen. Bei quantitativen Unters. ist daher eine Temp. von 70° vorzuziehen oder aber bei der Wahl von 65° die Temp. des Bades genau zu regeln und das Gefäß nicht kalt in das Bad einzuhängen, sondern es vorher auf eine konstante Temp., z. B. 40° , zu bringen. Man kann auch die Zeit auf 15 Min. ausdehnen (s. u.), was nahezu die gleiche Wrkg. hat, wie eine geringe Temperaturerhöhung.

2. Einfluß der Temp. auf die Reduktion durch Saccharose. Jeder Vers. wurde mit 10 g reiner Saccharose angestellt, im übrigen aber wie oben verfahren:

Temp. des Bades . . .	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
Reduktion	3,0	4,0	6,0	9,0	12,0	17,0	25,0	41,0.

Die günstigste Temp. ist etwa 70° ; andererseits kann die durch die Saccharose bewirkte Reduktion niemals gleich Null werden.

3. Einfluß der Erhitzungsdauer auf die Reduktion durch Invertzucker. Das Gesamtvolumen beträgt auch hier 36,2 ccm.

Zeit in Minuten	65°						100°				
	10	15	20	30	60	5	10	15	20		
Invert- zucker	1,5 mg	2,5	—	3,0	3,0	2,5	3,5	3,5	3,5	4,0	
	5 mg	14,5	—	14,5	14,5	14,5	13,5	15,0	16,0	17,0	
	20 mg	56,5	61,0	61,5	62,5	63,5	66,0	68,0	70,5	70,5	
	50 mg	152,5	161,5	163,5	164,5	163,5	165,5	166,0	167,0	167,5.	

Der Einfluß der Zeit ist, wie derjenige der Temp., hier nur ein geringer, mit Ausnahme der Temp. von 65° . Es empfiehlt sich, bei Anwendung der letzteren Temp. 15 Min. lang (s. o.) zu erhitzen. — Die Einw. des Invertzuckers auf die Cuprokaliumlsg. vollzieht sich übrigens regelmäßiger, wenn er mit Saccharose gemischt, als wenn er allein zugegen ist.

4. Einfluß der Erhitzungsdauer auf die Reduktion durch Saccharose. Die Lsgg. enthielten 10, 15 oder 20 g reine Saccharose in 10 ccm W. und je 10 ccm der beiden Reagenslsgg.:

Zeit in Min. . .	65°				70°		100°			
	10	20	30	60	10	20	5	10	15	20
10 g Zucker . .	3,0	5,5	8,0	14,5	4,0	7,5	15,5	32,5	51,5	69,5
15 g „ . .	4,0	7,5	10,0	15,5	—	—	14,5	31,5	49,0	62,5
20 g „ . .	5,0	9,0	11,0	16,0	8,0	12,0	14,5	30,5	45,0	59,5

Die Reduktion nimmt hier mit der Erhitzungsdauer — bei mäßiger Temp. u. einer 15 g nicht übersteigenden Zuckermenge nahezu proportional — zu. Es ergibt sich hieraus folgende Regel; Jeder Zucker, welcher in einer Menge von 10 g pro 36,2 ccm Lsg. in 10 Min. bei 65° eine Reduktion ergibt, deren doppelter Wert um einen Teilstrich oder mehr denjenigen Wert übersteigt, welcher unter den gleichen Bedingungen bei 20 Min. langem Erhitzen erhalten wird, enthält Invertzucker. — Bei Temp. oberhalb 65° ist die Proportionalität nicht mehr so scharf ausgeprägt, und bei 100° nimmt die Reduktion mit steigender Zuckermenge ab, während sie bei 65 und 70° zunimmt. Es muß also nahe bei 100° eine Temp. existieren, bei welcher die Reduktion innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der vorhandenen Zuckermenge ist. Die gleiche Erscheinung hat Vf. bereits früher für die Siedetemp. festgestellt; von einem gewissen Punkte ab nimmt die Reduktion bei steigender Zuckerkonzentration wieder ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 145—49. [24/1.*])

DÜSTERBEHN.

L. Maquenne, *Über die Bestimmung der reduzierenden Zucker in Gegenwart eines Überschusses von Saccharose.* (Vgl. vorst. Ref.) Wahl der Erhitzungstemp. u. -zeit. Die bisher empfohlenen Arbeitsweisen, 22 Minuten auf 62—64°, 10 Minuten auf 65° (äußere oder innere Temp.) oder 10 Minuten auf 70° (äußere Temp.), sind ziemlich gleichwertig. Die Arbeitsweise, 10 Minuten auf 65° (äußere Temp.) zu erhitzen, bedeutet jedenfalls das Minimum an Zeit. Erhitzt man 5 Minuten im sd. Wasserbade oder 3 Minuten in der Siedehitze, so überwiegt die Reduktion der Saccharose, die in diesen Fällen genau zu berechnen ist. Da aber bei diesen hohen Temp. die Barometerschwankungen eine Rolle spielen, ist es zu empfehlen, unter den gleichen Versuchsbedingungen 2 Bestst. nacheinander auszuführen, eine mit dem zu untersuchenden, die andere mit reinem Zucker oder einem solchen von bekannter Zus. Die Differenz zwischen beiden Werten gibt die durch den gesuchten Invertzucker bewirkte Reduktion an. Bei dem Siedeverf. kann man, wenn man eine Genauigkeit über 1 : 10 000 nicht beansprucht, dieselbe Tabelle, welche den Invertzucker in reiner Lsg. ohne Saccharose angibt, benutzen, denn beim Arbeiten mit 10 g Zucker in 36,2 ccm Gesamtvolumen ist die eigene Reduktion der Saccharose (bis auf etwa 1 mg) unabhängig von dem vorhandenen Invertzuckergehalt.

Anzuwendende Zuckermenge. Bei invertzuckerarmen Proben nehme man 20 g Zucker, wenn man bei 65 oder 100°, 10 g Zucker, wenn man in der Siedehitze arbeitet. Liegt ein Sirup vor, so bestimmt man zuerst auf polarimetrischem Wege den Saccharosegehalt und setzt dann so viel reinen Zucker zu, daß 20 g in 42,5, bzw. 10 g in 36,2 ccm gel. sind.

Wahl der Titrationsmethode. Für invertzuckerarme Proben ist die Hyposulfitmethode vorzuziehen, während bei invertzuckerreichen Proben die bekannten, auf der Abtrennung des gebildeten Cu₂O beruhenden Methoden zur Anwendung gelangen können. Das Hyposulfitverf. ist etwas abgeändert worden. Man nimmt nur noch je 10 ccm der beiden Reagenslsgg. (blaue und farblose Lsg.), 10 ccm W. und 10 oder 20 g Zucker. Nach erfolgter Auflösung des Zuckers, Reduktion und Wiederabkühlung der Fl. setzt man 20 ccm 50%ig. (Gewichts-%, nicht mehr Vol.-%)

H_2SO_4 und unter Rühren 5 ccm 20%ig. KJ-Lsg. hinzu und titriert mittels 2%ig. Natriumhyposulfitlsg. Bei Melassen ist diese Methode nicht anwendbar.

Es ergeben sich aus den obigen Ausführungen zwei Regeln: 1. Es ist notwendig, stets eine Vergleichsbest. an reinem Zucker oder einem Zucker von bekannter Zus. auszuführen und stets mit einer konstanten Saccharosemenge zu arbeiten. — 2. Zur Titration invertzuckerarmer Proben die Hyposulfitmethode, zur Titration invertzuckerreicher Proben die anderen, auf der Abscheidung des Cu_2O beruhenden Verf. zu benutzen. Ferner ist folgendes zu beachten. Wenn der zu untersuchende Zucker vorher gel. werden muß, so hat die Reduktion der Lsg. zur Vermeidung einer Einw. der im Rohrzucker enthaltenen Sucrase möglichst bald zu erfolgen, oder aber die Lsg. ist 5—6 Minuten lang zum Sd. zu erhitzen, wodurch aber der Invertzuckergehalt um ein Geringes erhöht wird. Führt man die Reduktion bei mäßiger Temp. aus, so empfiehlt es sich, die Titration gleich nach dem Erkalten der Fl. vorzunehmen, damit ein Weiterschreiten der Rk. verhindert wird.

Genauigkeit. Die Genauigkeit übersteigt nicht $\frac{1}{50}$ des Gewichts des vorhandenen Invertzuckers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 207—13. [7/2.*].)

DÜSTERBEHN.

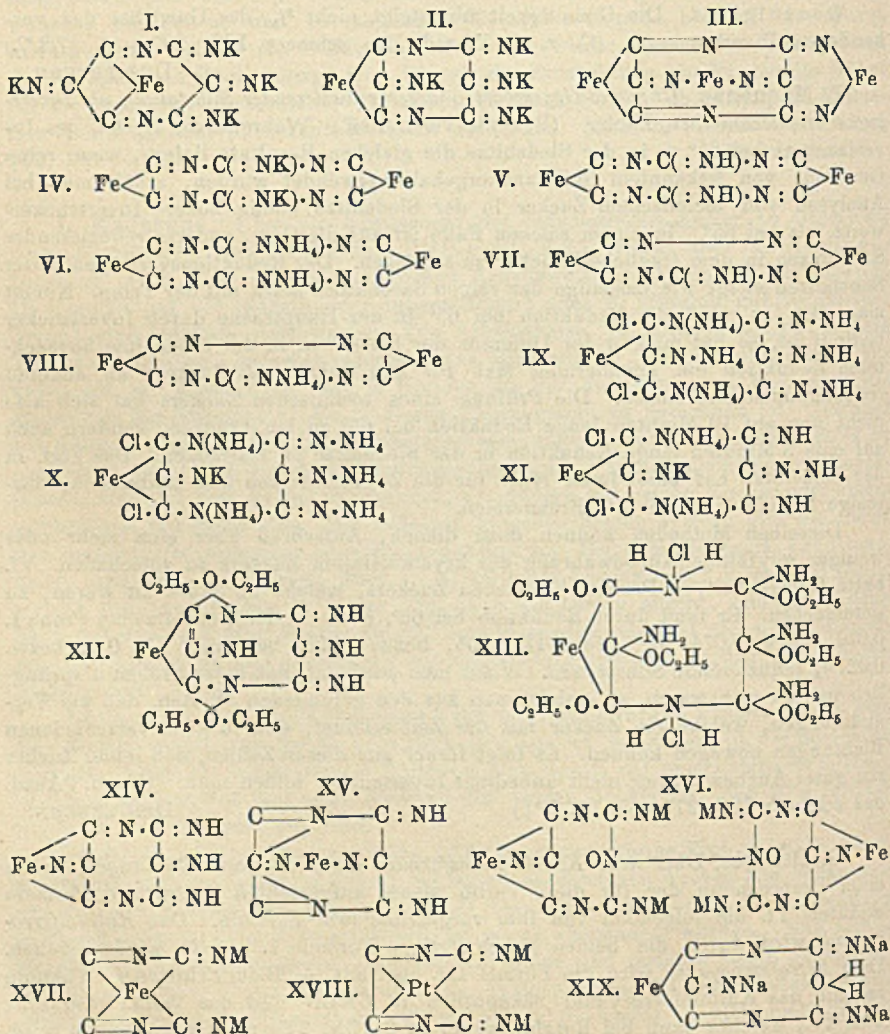
L. Maquenne, *Über die Gegenwart anderer reduzierender Substanzen als Invertzucker im technischen Zucker.* (Vgl. die vorst. Reff.) Während die Bestst. des Invertzuckers bei 65° u. in der Siedehitze die gleichen Resultate liefern, wenn reine Gemische von bekanntem Invertzuckergehalt verwendet wurden, erhält man bei Analysen von technischem Zucker in der Siedehitze häufig höhere Invertzuckerwerte, als bei 65°. In einem solchen Falle ist auf die Ggw. anderer reduzierender Substanzen in dem fraglichen Zucker zu schließen. Das Reduktionsvermögen dieser Substanzen steigt wie dasjenige der reinen Saccharose stark mit der Temp. Nimmt man also an, daß die Reduktion bei 65° in der Hauptsache durch Invertzucker bedingt ist, so hat man in der Differenz der bei 65° u. in der Siedehitze beobachteten Reduktion ein annäherndes Maß für den Gehalt des Zuckers an anderen reduzierenden Substanzen. Die Prüfung eines technischen Zuckers hat sich also nicht nur auf 10 Minuten lange Reduktion bei 65° zu beschränken, sondern auch auf eine 3 Minuten lange Reduktion in der Siedehitze zu erstrecken. Das Verf. in der Siedehitze hat besonderen Wert für die Zuckerfabriken und Raffinerien, dasjenige bei 65° mehr für die Brennereien.

Dieselben Methoden können dazu dienen, Aufschluß über eine mehr oder weniger sorgfältige Aufbewahrung des krystallisierten Zuckers zu verschaffen. Vf. hatte Gelegenheit, 3 Proben belgischen Zuckers, welche 22 Jahre alt waren, zu untersuchen. Er fand durch Reduktion bei 65°, bzw. in der Siedehitze bei Probe I. 0,070, bzw. 0,074, bei Probe II. 0,005, bzw. 0,012, bei Probe III. 0,0, bzw. 0,027% reduzierende Substanzen. Wenn man annimmt, daß diese Proben ursprünglich nahezu rein waren, so ersieht man aus den gefundenen Werten, daß die Veränderungen, welche ein Zucker mit der Zeit erleidet, sich in ganz verschiedenen Richtungen bewegen können. Es folgt ferner aus diesen Zahlen, daß reiner Zucker bei guter Aufbewahrung nicht unbedingt Invertzucker bilden muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 277—82. [21/2.*].)

DÜSTERBEHN.

G. Denigès, *Über neue Konstitutionsformeln der Ferrocyänverbindungen.* Nach einer Besprechung der für diese Verb. bisher aufgestellten Konstitutionsformeln erläutert Vf. die folgenden von ihm vorgeschlagenen Formeln. Das Kaliumferrocyanid wird durch die beiden gleichwertigen Formeln I. und II. wiedergegeben. Dem Ferrocyanid wird die Formel III. zuerteilt. — Beim Erhitzen im Vakuum zerfällt das Kaliumferrocyanid bekanntlich in $6KCN$ und das WILLIAMSONSCHE Salz IV., welches dann bei Rotglut weiter in $2KCN$, $2Fe$ u. $2C_2$ gespalten wird.

Das gleiche Bild erklärt auch die Zers. der *Ferrocyanwasserstoffsäure* und des *Ammoniumferrocyanids* durch die Hitze. Da aber bei der Zers. der beiden letzteren Verb. 7 Mol. HCN, bezw. NH_4CN unter B. der Verb. $(\text{FeCy}_5\text{Fe})\text{H}$, bezw. $(\text{FeCy}_5\text{Fe})\text{NH}_4$ abgespalten werden, so wird man annehmen können, daß sich auch hier zunächst die dem WILLIAMSONSchen Salz analogen Verb. V. und VI. bilden, daß diese aber, weniger beständig als die K-Verb., leicht 1 Mol. HCN, bezw. NH_4CN verlieren und dabei die Verb. VII. u. VIII. (s. o) liefern, welche bei Rotglut in 2FeC_2 , 2N_2 u. HCN, bezw. NH_4CN zerfallen. Das Kaliumsalz der Verb. VII. ist das *Städelerse Salz*. Wenn in den verschiedenen Verb. von der Art des WILLIAMSONSchen u. STÄDELERschen Salzes nach der Behandlung mit h. Ätzalkalien die Hälfte des Fe durch die gewöhnlichen Reagenzien nachgewiesen oder als Oxyd unl. gemacht werden kann, so genügt zur Erklärung die Annahme einer Isomerisierung einer der Gruppen $-\text{N}:\text{C}:\text{Fe}:\text{C}:\text{N}-$ in $-\text{C}:\text{N}:\text{Fe}:\text{N}:\text{C}-$.



Dem *Bunsenschen Salz*, $(\text{NH}_4)_2\text{FeCy}_6 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, wird die Formel IX. zugeteilt. Die *Doppelverb.*, $\text{FeCy}_6(\text{NH}_4)_3\text{K} \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ u. $\text{FeCy}_6\text{NH}_4\text{KH}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$, von ÉTARD und RÉMONT werden durch die Formeln X. u. XI., die von denselben Forschern beschriebene *Verb.* $\text{FeCy}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ durch die Formel XII. wiedergegeben. Die von BUFF beschriebene *Verb.* $\text{FeCy}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2 \cdot 2\text{HCl}$ dürfte der Formel XIII. entsprechen.

Die *Ferri-* u. *Perferricyanwasserstoffsäure* werden durch die Formeln XIV. und XV. wiedergegeben, wobei deren Salze durch Ersatz des H durch Metall entstehen. — Die *Nitroprussiate* können als Ferrieyanide betrachtet werden, in denen eine CNM-Gruppe im Sinne der Formel XVI. durch NO ersetzt ist. Diese Konstitutionsformel erklärt vollkommen den Zerfall dieser Salze beim Erhitzen im Vakuum in 2NO , 2CN und 2 Mol. eines Tetracyanids von der Formel XVII., welches letzteres den Platinocyaniden (XVIII.) völlig analog ist. — Das HOFMANNsche *Natriumferropentacyanid*, $(\text{FeCy}_5\text{H}_2\text{O})\text{M}_3$, und seine durch Ersatz des H_2O durch NH_3 , CyM , NO_2M , SO_3M_2 , AsO_3M ableitende Derivate können als Ferrocyanide betrachtet werden, bei welchen eine CNM-Gruppe durch eine der obigen Reste ersetzt worden ist. Man gelangt so zu der Formel XIX. Die Konstitution der *Carbonylferrocyanide* ergibt sich durch Ersatz des mittleren CNM-Restes der $-\text{CNM} \cdot \text{CNM} \cdot \text{CNM}$ -Gruppe der Ferrocyanide durch CO.

Die übrigens etwas unsichere Asymmetrie der CNX-Gruppen der Ferrocyanwasserstoffsäure und ihrer Salze, Gruppen, von denen 2 zwischen 2 C-Atomen, die beiden anderen zwischen einem C- und N-Atom sich befinden, erlaubt, die Konstitution der beiden Ammoniumkaliumferrocyanide von REINDEL, $\text{FeCy}_6(\text{NH}_4)_2\text{K}_2$ und $\text{FeCy}_6(\text{NH}_4)\text{K}_3$, zwanglos zu erklären. Das gleiche gilt für die anderen gemischten Ferrocyanide dieser Art. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 79—90. März. [3/1.])

DÜSTERBEHN.

P. Friedlaender, *Die Bedeutung der Baeyerschen Indigoarbeiten*. Geschichtlicher Überblick über die Unterss. A. VON BAEYERS über das Indigoblau und die damit zusammenhängenden Verb. (Die Naturwissenschaften 3. 573—76. 29/15. 1915. Darmstadt.)

FÖRSTER.

Gervaise Le Bas, *Beitrag zur Konstruktion der Benzolformel*. Aus theoretischen Betrachtungen folgert der Vf., daß die „Kombinationsformel“ für Bzl. alle anderen übertrifft, weil sie die KEKULÉschen Formeln und die zentrische Formel einschließt. Die Kombinationsformel hat zur Grundlage die neue Formel (Chem. News 110. 37; C. 1915. I. 355) und setzt voraus, daß die freien Valenzen nicht alle nach innen gerichtet sind, sondern daß man positive, nach außen gerichtete Valenzen und negative, nach innen gerichtete Valenzen annehmen muß. (Chem. News 113. 73—74. 18/2. London.)

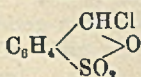
JUNG.

Agnes Pockels, *Über die Ausbreitung reiner und gemischter Flüssigkeiten auf Wasser*. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe geben keinen Lösungsstrom. Von ihnen breiten sich *Benzin* und gewöhnliches *Petroleum* zu dünnen, farbengebenden Schichten aus; das bestgereinigte amerikanische Petroleum (sogenanntes Kaiseröl) dagegen und fl., auf heißes W. getropftes *Paraffin* bleiben linsenförmig stehen. Bzl. würde sich über die ganze Oberfläche ausbreiten, wenn nicht die Adsorption seines Dampfes an der Wasseroberfläche dies verhindern würde. Ähnlich wie Bzl. verhält sich *Äthyläther*. Wenn sich *Anilin* und CS_2 auf frischer Wasseroberfläche nicht ausbreiten, so kann dies nicht von dem schwachen Dampfstrom herühren. Bei Anilin hängt diese Erscheinung jedenfalls mit seiner Löslichkeit in W. zusammen. Bei Fetten und Fettsäuren wirkt der Ausbreitung die B. einer Oberflächenlg. entgegen. Beobachtet wurden *Ölsäure*, *Stearinsäure*, *gereinigtes*

Olivenöl. Mischt man zwei Fl., welche sich jede für sich allein nicht ausbreiten, z. B. gereinigtes Petroleum mit gereinigtem Olivenöl, so breitet sich die Mischung zu einer Interferenzfarben gebenden Schicht aus. Das Verhalten von Mischungen wurde an dem genannten Beispiel eingehend studiert. Die Ausbreitung hat bei einer bestimmten Konzentration ein Maximum. Auf Grund ihrer Verss. sprechen Vf. die Vermutung aus, daß keine vollkommen reine, chemisch einheitliche Fl., die mit W. nicht mischbar ist, sich auf diesem zu dünnen kohärenten Schichten ausbreitet. (Physikal. Ztschr. 17. 142—45. 15/4. [25/3.]) BYK.

F. S. Kipping, K. J. P. Orton, S. Ruhemann und J. T. Hewitt, *Die Umwandlung aromatischer Nitramine und verwandter Körper und ihre Beziehung zur Substitution in Benzolderivaten. Die Beziehung der Chlorierungsgeschwindigkeit aromatischer Verbindungen zur Konstitution.* (D. C. Jones.) Aus den angestellten Unterss. ergibt sich, daß die Aminogruppe alle anderen Gruppen an Aktivität bei der Chlorierung aromatischer Verb. weit übertrifft, und daß die anderen Gruppen sich in der Reihenfolge $\text{NH}_2 > \text{OH} > \text{OAlk} > \text{NHAc}$ anschließen. (Chem. News 112. 152. 24/9. 1915.) JUNG.

Isidor Goldberger, *Zur Kenntnis der Benzaldehyd-o-sulfosäure.* Es sollte auf Veranlassung von WEGSCHEIDER an der Benzaldehyd-o-sulfosäure geprüft werden, ob die bei den Aldehydsäuren aufgefundenene *Esterisomerie* (vgl. WEGSCHEIDER, Monatshefte f. Chemie 13. 252; C. 92. I. 938) auch bei *Aldehydsulfosäuren* auftritt. Das Na-Salz der Benzaldehyd-o-sulfosäure, $\text{Na} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{S}$, scheint lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser zu enthalten. Durch Einw. von der $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge PCl_5 auf das bei 100° getrocknete Salz wird das *Chlorid der Benzaldehyd-o-sulfosäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{ClS}$ (monokline Krystalle aus Bzl., F. $114-115,5^\circ$, a : b : c = 0,5774 : 1 : 0,6515 nach V. v. LANG) gebildet, welchem in wechselnder Menge ein durch Benzol nicht entfernbare, chlorreicherer Stoff anhaftet. Aus diesem Gemisch erhält man das reine Sulfochlorid, wenn man $\frac{1}{4}$ Stde. mit Methylalkohol erwärmt und dann in W. gießt. Das Chlorid ist gegen Methylalkohol recht beständig. Nach 6-stünd. Erhitzen damit kann nur wenig davon durch W. ausgefällt werden. Das Filtrat gibt an Ä. einen Sirup ab, der auch in Bzl. nicht unerheblich l. war (vielleicht lag hier der ψ -Ester der Benzaldehyd-o-sulfosäure vor). Beim Kochen mit W. geht das Chlorid leicht in die sirupöse Säure über. Gegen PCl_5 ist das Chlorid recht beständig; darin kann vielleicht ein Grund erblickt werden, ihm die von LIST und STEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1668; C. 98. II. 331) angenommene Formel (vgl. nebenstehend) zuzuschreiben, da PCl_5 auf Benzaldehyd schon bei Zimmertemperatur einwirkt. Bei höherer Temperatur (180°) verhält sich das Chlorid wie ein echtes Sulfochlorid, es wird die Gruppe SO_2Cl durch Cl ersetzt; daneben tritt Oxydation ein u. Ersatz des Carbonylsaurestoffes durch Chlor, so daß o-Chlorbenzalchlorid und o-Chlorbenzoesäure sich bilden. — Das Silbersalz der Sulfosäure, $\text{Ag} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{S}$, bildet in W. sl. Krystalle. Mit Jodmethyl werden daraus Krystalle vom F. $62-65^\circ$ und ein Öl vom Kp. 162° im Vakuum erhalten, zu welchem letzteren vielleicht unreiner Benzaldehyd-o-sulfosäuremylester vorlag. Beim Erhitzen der S. mit Methylalkohol auf 100° gab die mit W. verd. Lsg. an Ä. fast nichts ab. Wurde trockenes Na-Salz mit Dimethylsulfat im Ölbad erhitzt, so wurde ein aus Bzl. krystallisierender Körper vom F. 113° erhalten, welcher in verd. KOH in der Kälte nicht, in der Wärme dagegen l. war, in dem das *Sulton der 1-Oxymethylbenzol-2-sulfosäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{S}$, vorlag. (Monatshefte f. Chemie 37. 125 bis 136. 31/3. 1916. [2/12. 1915.] Chem. Lab. Univ. Wien.) BLOCH.



Robert Meldrum, *Erstarrungs- und Schmelzpunkt von Anethol*. Der Erstarrungspunkt von Anethol schwankt zwischen 13,5 u. 15,9° bei Anwendung verschiedener Methoden. Die Schwankung rührt von einer durch das Schmelzen hervorgerufenen Unterkühlung her. Bei Benutzung der Erstarrungsmethode durch ständiges Umrühren in k. W. wurden bei 22 Bestat. Resultate erhalten, die innerhalb 1,2° übereinstimmen. Der Erstarrungspunkt schwankt hiernach zwischen 14,5 und 15,7°. Die Zimmertemp. spielt bei diesen Unterss. keine Rolle. (Chem. News 112. 259—60. 26/11. 1915.)
JUNG.

I. Abelin und M. Perelstein, *Über ω -Sulfosäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters und ihre Derivate*. I. Mitteilung. Zur Darst. der ω -Sulfosäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters wurden die Aldehydbisulfite längere Zeit mit dem p-Aminophenylester der Salicylsäure erhitzt, wobei Zusatz von Natriumacetat die B. der Sulfosäure wesentlich erleichtert. Die Zugabe von Natriumacetat muß vermieden werden, wenn die entstandene ω -Sulfosäure gegen Alkali empfindlich ist. Die trügere Rk. des p-Aminosalols mit den Aldehydbisulfiten im Vergleich zum Anilin, Toluidin usw. ist auf die Abschwächung der basischen Eigenschaften der NH₂-Gruppe durch den Salolrest zurückzuführen. Bei höherer Temp. spalten die ω -Sulfosäuren die schweflige S. ab, färben sich gelb oder rot und werden vollkommen zers.

Die ω -Sulfosäuren, mit Ausnahme der ω -Methylsulfosäuren (und auch die Aldehydbisulfite, außer dem Formaldehydbisulfit), besitzen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Die Vf. nehmen an, daß in den ω -Sulfosäuren Verbb. vorliegen, in denen der Kohlenstoff u. der Schwefel mittels eines Sauerstoffatoms miteinander verbunden sind. Dafür spricht auch die von ihnen gemachte Beobachtung, daß es leicht gelingt, in ihnen nicht nur den NaSO₃-Rest, sondern auch den Alkylenrest abzuspalten. In allen untersuchten ω -Methylsulfosäuren und in ihren Salzen läßt sich Formaldehyd sehr leicht mit der SCHRYVERSchen Rk. (Proc. Royal Soc. London 82. Serie B. 226; C. 1910. I. 1366) abspalten, und aus den höheren Aryl-, bzw. Alkylsulfosäuren die entsprechenden Aldehyde. Außerdem besitzen die Alkalisalze der ω -Methylsulfosäure des Salicylsäureaminophenylesters eine hohe Desinfektionswrkg., die nur der leichten Abspaltbarkeit des stark baktericid wirkenden Formaldehyds zu zuschreiben ist. Auch das *pharmakologische Verhalten der ω -Sulfosäuren* macht die Annahme des Vorhandenseins einer Sulfogruppe im Molekül unwahrscheinlich. Im Gegensatz zu den physiologisch meist unwirksamen Sulfoverbb. behalten die ω -Sulfosäuren des p-Amidosalols und ihre Derivate die dem Gesamtmolekül zukommenden pharmakologischen Eigenschaften.

Experimentelles. Natriumsalz der ω -Methylsulfosäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters, (HO)·C₆H₄·CO·O—C₆H₄·NH—CH₂·O·SO₃·Na + H₂O, erhalten durch Erhitzen von p-Amidosalol mit Formaldehydnatriumbisulfit mit wss. oder wss.-alkoh. Lsg. unter Zusatz von Natriumacetat; Prismen aus Methylalkohol; ll. in W.; wl. in A.; krystallisiert mit 1 Mol. H₂O; zers. sich unter Rotfärbung und Gasentw. bei 228°; die wss. Lsg. ist gelblich gefärbt, reagiert neutral, gibt mit FeCl₃ rotviolette, mit Bromwasser violette Färbung und reduziert in der Wärme ammoniakal. Silberlsg. Kaliumsalz, analog erhalten; weiße Blättchen aus A. u. W. Lithiumsalz; erhalten durch Versetzen der Suspension der freien S. mit Lithiumcarbonat. Kaliumsalz, analog erhalten; krystallisiert mit 2 Mol. H₂O; l. in W. — Die genannten Salze vermögen Xanthinderivate, wie Kaffein oder Theophyllin, in Lsg. zu bringen. Aus den Lsgg. lassen sich feste Prodd. krystallisieren. Dargestellt wurden das Kaffein- und das Theophyllinderivat des Natriumsalzes, und das Theophyllinderivat des Lithiumsalzes.

ω -Methylsulfosäure des Salicylsäure-p-Aminophenylesters, HO·C₆H₄·CO·O—C₆H₄·

$\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, erhalten durch Versetzen der wss. Suspensionen ihrer Salze mit Mineralsäuren; farblose, glänzende Nadeln, l. in W.; färbt sich bei 104° vorübergehend schwach rot und zers. sich bei 134° unter Gasentw. u. Rotfärbung; gibt in wss.-alkoh. Lsg. oder in verd. Aceton mit einigen basischen Abkömmlingen salzartige Verb. — *Anlagerungsprodukt des 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolons mit ω -Methylsulfosäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters*; weiße Krystallmasse aus verd. Aceton oder verd. A.; gibt mit FeCl_3 rotviolette Färbung; zers. sich bei $140\text{--}141^\circ$ unter Rotfärbung. — *Anlagerungsprodukt mit Hexamethylen-tetramin*; weiße Nadeln aus verd. A.; zers. sich bei 167° unter Gelb- u. Rotfärbung; wl. in W. mit saurer Rk.; gibt mit FeCl_3 rotviolette, mit Bromwasser violette Färbung.

Natriumsalz der ω -Äthylsulfosäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{*CH}(\text{CH}_3)\text{—OSO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, erhalten durch Erhitzen von frisch dargestelltem Acetaldehydnatriumbisulfit mit dem p-Aminosalol in wss. A. bis zur völligen Lsg. des Gemisches; farblose Nadeln; wl. in A., leichter l. in W.; gibt bei $100\text{--}110^\circ$ eine klebrige, rote M. u. zers. sich bei $149\text{--}150^\circ$; hydrolysiert leicht in wss. Lsg., gibt mit FeCl_3 violette Färbung u. reduziert sehr leicht ammoniakal. Silberlsg. — *Natriumsalz der ω -Propylsulfosäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{*CH}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3)\text{—O}\cdot\text{SO}_2\text{Na}$, erhalten durch Erhitzen von frisch dargestelltem Propionaldehydnatriumbisulfit mit dem p-Amidosalol in wss. A. unter Zusatz von Natriumacetat; weiße Nadeln aus A., die sich an der Luft gelb färben; hydrolysieren in W.; die wss. Lsg. reduziert ammoniakal. Silberlsg. bei schwachem Erwärmen u. gibt mit FeCl_3 violette Färbung. (LIEBIGS Ann. 411. 216—29. 13/4. 1916. [1/9. 1915.] Bern. Mediz.-chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

I. Abelin, *Über ω -Sulfosäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters und ihre Derivate*. II. Mitteilung. Bei Herst. weiterer ω -Sulfosäuren des Salicylsäure-p-aminophenylesters konnte festgestellt werden, daß die Beständigkeit der ω -Alkyl-, bzw. Arylsulfosäuren der aromatischen Amine mit steigendem Molekulargewicht der Aldehydkomponente abnimmt. Auch Substitution im Aldehydrest scheint die Beständigkeit der ω -Sulfosäuren zu vermindern. Von den aromatischen Aldehydbisulfiten reagiert am besten Benzaldehydbisulfit. Substitution im Phenylrest setzt die Beständigkeit der ω -Sulfosäure herab. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den ω -Sulfosäuren des p-Amidophenols und des p-Phenetidins.

Die Beobachtungen über die Beständigkeit der ω -Sulfosäuren der Amine stehen in bestem Einklang mit den Verss. von KERP (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 21. 180; C. 1904. II. 57) über die Aldehydbisulfite, deren hydrolytische Spaltung in wss. Lsg. mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Die Alkalisalze der ω -Methylsulfosäure des p-Amidosalols sind in W. klar l. und reagieren neutral; die wss. Lsgg. der ω -Äthylsulfosäuresalze trüben sich nach kurzer Zeit unter Auftreten des Geruchs nach Formaldehyd; die Alkalisalze der ω -Benzylsulfosäure werden vom W. noch schneller zersetzt. Die Alkalisalze der ω -Methylsulfosäure des p-Phenetidins hydrolysieren sehr wenig, die der ω -Benzylsulfosäure dagegen sehr stark.

Die ω -Alkylsulfosäuren geben mit *Eisenchlorid* violette oder rotviolette Färbungen, die ω -Benzylsulfosäuren geben meist braun gefärbte Ndd.; eine schwache Violettfärbung tritt erst nach längerer Zeit ein. — Ebenso wie der p-Aminophenylester der Salicylsäure lassen sich auch die p-Aminophenylester der Kresotinsäuren mit Formaldehydnatriumbisulfit zu den entsprechenden ω -Methylsulfosäuren kondensieren. Die entstehenden Salze sind beständig, l. in W. u. gut kristallisierend. — Bei Zusammengabe der ω -Methylsulfosäure des Salicylsäure-p-amidophenylesters mit 1-Phenyl-2,3-Dimethyl-5-pyrazolon entsteht merkwürdigerweise eine salzartige

Verb. der ω -Methylsulfosäure mit *p*-Amidosalol. Analog verläuft die Rk. bei der ω -Methylsulfosäure des *p*-Phenetidins. Hier bildet sich jedoch das *p*-Phenetidinsalz der ω -Methylsulfosäure des *p*-Phenetidins sowohl beim Zusammengeben der ω -Methylsulfosäure mit 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-dimethylamino-5-pyrazolon, als auch mit 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon.

Experimentelles. Natriumsalz der ω -Methylsulfosäure des *p*-Amidophenols, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}-\text{CH}_2\cdot\text{OSO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, erhalten durch kurzes Erwärmen von *p*-Amidophenol mit Formaldehydbisulfit in wss. Lsg.; farblose Nadeln aus A.; sll. in W., l. in A.; färbt sich bei etwa 90° braun und verkohlt bei weiterem Erhitzen; in reinem Zustande an der Luft ziemlich beständig, während es sich ganz schwach verunreinigt, rasch dunkel färbt und dann weiter zersetzt; bleibt in wss. Lsg., mit konz. NaOH alkal. gemacht auch bei öfterem Umschütteln hell, und färbt sich erst nach mehrstündigem Stehen dunkel; wird in saurer Lsg. leicht oxydiert; FeCl_3 erzeugt vorübergehende Grün-, Blau- und schließlich eine intensive Violettfärbung; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. H_2SO_4 rufen bordeauxrote Färbung hervor.

Beim Vers., die ω -Methylsulfosäure des Salicylsäure-*p*-amidophenylesters durch Erhitzen molekularer Mengen Salicylsäure und des Natriumsalzes der ω -Methylsulfosäure des *p*-Amidophenols unter Zusatz von POCl_3 zu erhalten, trat Zers. unter Entw. von HCl u. SO_2 ein. — Die ω -Amyl- u. Trichloräthylsulfosäure des Salicylsäure-*p*-aminophenylesters konnten wegen der Unbeständigkeit der entsprechenden Natriumbisulfite in reinem Zustande nicht erhalten werden. Aus Valeraldehydbisulfit u. Salicylsäure-*p*-aminophenylester wurden schneeweiße Nadeln vom Zersetzungspunkt 126–127° erhalten; sie zers. sich an der Luft unter Auftreten des Geruchs nach Valeraldehyd.

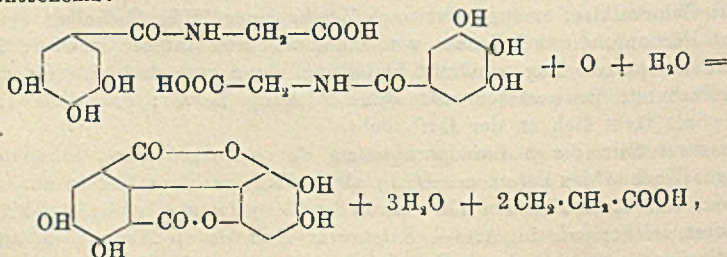
Natriumsalz der ω -Benzylsulfosäure des Salicylsäure-*p*-aminophenylesters, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{OSO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, erhalten durch kurzes Erwärmen von Salicylsäure-*p*-aminophenylester mit Benzaldehydbisulfit in wss. A. auf dem Wasserbade; farblose Nadeln aus A.; zers. sich bei 117–119° unter Gasbildung. W. ruft Hydrolyse hervor, SS. erzeugen eine gelbliche, ölige, nach einiger Zeit krystallinisch werdende Fällung; mit konz. NaOH entsteht unter Auftreten des Geruchs nach Benzaldehyd, voluminöse Fällung. Die wss. Lsg. des Salzes reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlsg. und gibt mit FeCl_3 einen bräunlichen Nd., der sich nach 5 Minuten mit brauner Farbe löst, die nach einiger Zeit in Violett übergeht. — Natriumsalz der ω -Benzylsulfosäure des *p*-Phenetidins, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{OSO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$, erhalten durch kurzes Erwärmen von *p*-Phenetidin und Benzaldehydnatriumbisulfit in wss. A. auf dem Wasserbade; Krystalle aus A.; zers. sich unter Gasentw. bei 132–133°; hydrolysiert in wss. Lsg. und gibt eine milchig trübe Opalescenz; mit FeCl_3 treten erst beim Umschütteln verschiedene Färbungen auf, indem die Lsg. zuletzt eine Violettfärbung annimmt; Chlorkalklsg. erzeugt erst nach Zusatz einer 1%ig. Carbollsg. eine blaue bis grüne Färbung, die bei Zusatz von Ammoniak viel intensiver wird; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gibt in schwefelsaurer Lsg. zunächst blaugrüne, dann rote und zuletzt prachtvoll violette Färbung; Bromwasser ruft keine Färbung hervor; die alkal. Lsg. des Natriumsalzes färbt sich an der Luft nicht.

Salzsaures Salz des *p*-Aminophenylesters der *o*-Kresotinsäure, erhalten durch 3-stündiges Kochen des Esters mit 5%ig. alkoh. HCl ; farblose Nadeln aus schwach salzsaurem W.; färbt sich bei 170° braun und zersetzt sich völlig bei 223–224°; hydrolysiert leicht; wl. in A. — Salzsaures Salz des *p*-Aminophenylesters der *m*-Kresotinsäure, erhalten durch Reduktion der entsprechenden Nitroverb. oder durch Behandeln der Acetylaminophenylester der *m*-Kresotinsäure mit 5%ig. alkoh. HCl ; farblose Nadeln, färbt sich gegen 180° rot und zers. sich völlig gegen 222°. — Natriumsalz der ω -Methylsulfosäure des *p*-Aminophenylesters der *o*-Kresotinsäure,

erhalten durch Erhitzen von p-Aminophenylester der o-Kresotinsäure und Formaldehydnatriumbisulfid in wss. A. unter Zusatz von Natriumacetat; kryst. mit 1 Mol. H₂O; ll. in W.; wl. in A. und Aceton, färbt sich schwach bei 205—210° und zers. sich völlig bei 221—222° unter Gasentw.; reagiert in wss. Lsg. neutral; gibt mit FeCl₃ zuerst Violett-, dann deutliche Grünfärbung, die beim Stehen an der Luft allmählich verschwindet, unter B. eines grünen und dann fast farblosen Nd.; Bromwasser ruft Violettfärbung hervor. — *Freie ω-Sulfosäure*, HO·C₆H₄(CH₃)·CO·O—C₆H₄·NH—CH₂·OSO₂H + H₂O; farblose Nadeln; wl. in W.; l. in A.; gibt bei 104° rote Färbung, die bei weiterem Erhitzen verschwindet; zers. sich völlig unter Gasentw. bei 134—136°; gibt mit FeCl₃ rotviolette Färbung. — *Natriumsalz der ω-Methylsulfosäure des p-Aminophenylesters der m-Kresotinsäure*, analog wie das entsprechende Salz der o-Kresotinsäure erhalten; kryst. mit 1 Mol. H₂O; färbt sich bei 120° schwach gelb und zers. sich völlig bei 226—227° unter Orangefärbung und Gasentw.; gibt mit FeCl₃ zuerst Violettfärbung und dann Trübung; Bromwasser erzeugt Violettfärbung. — *Freie ω-Sulfosäure*, Nadeln; Zersetzungspunkt 133—134°.

Bei längerem Erwärmen molekularer Mengen von 1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon und ω-Methylsulfosäure des Salicylsäure-p-aminophenylesters in W. oder wss. A. wird unter SO₂-Entw. eine salzartige Verb. zwischen der freien Base des p-Amidosalols und der ω-Methylsulfosäure des Salicylsäure-p-amidophenylesters, HO·C₆H₄·CO·O—C₆H₄·NH—CH₂·OSO₂H, H₂N·C₆H₄—O·CO·C₆H₄·OH, erhalten, die auch durch Erhitzen der Komponenten in wss. A. gewonnen wurde; farblose Nadeln aus A. und W.; zers. sich bei 149°; gibt Formaldehyd, reduziert ammoniakal. Silberlsg., und wird durch Na₂CO₃ oder Natriumacetat oder durch Erwärmen mit W. unter Abspaltung von Aminosalol zerlegt; löst sich klar in NaOH und wird beim Erwärmen der alkal. Lsg. unter B. von Salicylsäure und p-Amidophenylrest verseift. (LIEBIGS Ann. 411. 229—44. 13/4. 1916. [1/9. 1915.] Bern. Med.-chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

Maximilian Nierenstein, *Die Bildung von Ellagsäure aus Galloylglycin durch Penicillium*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 92. 53; C. 1914. II. 721.) Die Aufindung des Galloylleucins in den Galläpfeln von Quercus aegilops ergab die Möglichkeit, daß die B. der Digallussäure im Tanninmolekül auf dem Wege über N-Körper vom Typus des Galloylleucins erfolge, die wachsenden Parasiten als Nahrung dienen. Vf. prüfte diese Möglichkeit beim Galloylglycin, das sich nach FISCHER leicht darstellen läßt. Beim Wachsen von Penicilliumkulturen auf sterilen Galloylglycinlaggen konnte nun zwar nicht die Digallussäure, wohl aber deren wiederholt aufgefundenen Oxydationsprod., die Ellagsäure, isoliert werden. Vf. diskutiert folgendes Reaktionsschema:



wobei über die Möglichkeit der hydrolytischen Abspaltung des Glykokolls u. über sein Schicksal bisher Positives nicht gesagt werden kann

Experimentelles. *Tricarbomethoxygalloylglycin*, (CH₃·CO—O)₃·C₆H₂·CO·

NH·CH₂·COOH, aus Glykokoll und Tricarbo methoxygalloylechlorid in alkal. Lsg. Aus A. prismatische Nadeln vom F. 202—204° unter Zers. und Entw. von CO₂. L. in Aceton u. Essigester, Ausbeute 94% der Theorie. — *Galloylglycin*, (OH)₃C₆H₂·CO·NH·CH₂·COOH, aus dem vorigen durch Behandeln mit W. und Pyridin auf dem Wasserbad bei 40° während 2 Stdn. Würfel aus absol. A. vom F. 282—283°, Ausbeute 97—98°. Gibt die Eisenchlorid-, aber nicht die Kaliumchloridrk. Wird durch 10%ige HCl im geschlossenen Rohr hydrolysiert. — *Ellagsäure*. Eine sterile Lsg. von Galloylglycin und NaHCO₃ wird mit Penicilliumkulturen geimpft. Nach 22-tägigem Stehen werden die Pilze entfernt und der Nd. mit HCl gewaschen. Er gibt die Rkk. der Ellagsäure u. kristallisiert aus Pyridin in prismatischen Nadeln, die Pyridin enthalten. Ausbeute 83—87%. (Biochem. Journ. 9. 240—44. Juni [30/4.] 1915. University of Bristol.)

FRANCK.

Georg Sachs, *Über 4-Azoxyphtalsäure*. 4-Azoxyphtalsäure, erhalten durch 10-stdg. Erhitzen von 4-Nitrophtalsäure (oder 4-Nitrophtalsäuremethylester) mit alkoh. Kali auf dem Wasserbad unter Rückfluß; lachsfarbene Krystalle; wl. in k., l. in h. W.; ll. in A.; scheint doppelten F. zu zeigen, den einen bei 228° unter Dunkelfärbung und geringer Gasentw., den anderen um 300° herum unter starker Gasentw. — 4-Azoxyphtalsäuretetramethylester, C₁₈H₈O₆N₂(OCH₃)₄, erhalten durch Sättigen der h., methylalkoh. Lsg. der S. mit HCl und weiteres 2—3-stg. Durchleiten in der Hitze; orange gefärbte Krystalle vom F. 103—104° aus benzolischer Lsg. mit PAe.; sl. in Bzl., Essigäther und Aceton; ll. in Methyl- u. Äthylalkohol; swl. in PAe. (Monatshefte f. Chemie 37. 53—56. 31/1. 1916. [2/12. 1915.] Wien. I. chem. Lab. d. K. K. Univ.)

FÖRSTER.

Isidor Goldberger, *Bemerkung über die 4-Azo- und 4-Azoxyphtalsäure*. Bei einem Vers., 4-Azoxyphtalsäure aus 4-Nitrophtalsäure durch Erhitzen mit alkoh. Kali darzustellen (vgl. vorst. Ref.), wurde statt deren die schon von BOGERT und BOROSCHEK (Journ. Americ. Chem. Soc. 23. 759; C. 1901. II. 1158) durch Reduktion von 4-Nitrophtalsäure mit NaHg gewonnene 4-Azophthalsäure erhalten; sie schmolz nicht bis 340°. — 4-Azophthalsäuretetramethylester, erhalten in methylalkoh. Lsg. mit HCl; gelbrote Krystalle vom F. 124—126°. — Der Azoxyester gibt mit Azoester keine Erniedrigung des F., woraus auf Isomorphie der beiden Ester zu schließen ist. (Monatshefte f. Chemie 37. 57—58. 31/1. 1916. [2/12. 1915.] Wien. I. chem. Lab. d. Univ.)

FÖRSTER.

S. Reich, *Über die Nitrierung der Phenylpropionsäure*. Trägt man 0,1 g Phenylpropionsäure nach und nach in 3 cem nitritfreie HNO₃, D. 1,50, ein, die zuvor auf —20° abgekühlt worden war, hält das Gemisch 5—10 Minuten auf dieser Temp. und gießt dann auf Eis, so bildet sich ausschließl. p-Nitrophenylpropionsäure, F. 181°. Kühlt man die HNO₃ dagegen nur bis 0° ab, so entsteht neben der p-Nitrophenylpropionsäure eine geringe Menge der o-Nitrosäure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 129—30. [17/1.*])

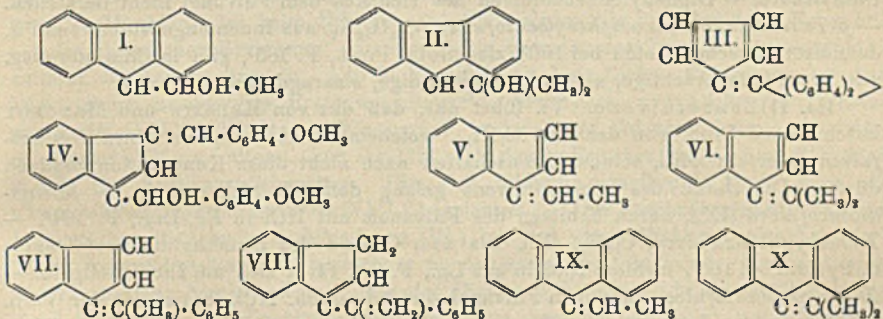
DÜSTERBEHN.

F. W. Semmler und Futung Liao, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle*. Über Elemol, ein in der Natur vorkommender Sesquiterpenalkohol C₁₅H₂₆O. Bei der Herst. von Elemicin aus Manilaeleimöl erhielten SCHIMMEL & Co. einen festwerdenden Körper, der von den Vf. näher untersucht ist. Der feste Körper wird durch Überführung in das Benzoat C₂₂H₃₀O₂ gereinigt. Kp.₁₀ 214—218°, D.²⁰ 1,0287, n_D = 1,5378, α_D = —6°, Mol.-Refr. ber. für C₂₂H₃₀O₂ $\bar{\mu}$ 98,99, gef. 98,97. — Durch Verseifung resultiert der reine Sesquiterpenalkohol Elemol, C₁₅H₂₆O, Kp.₁₇ 152—156°, D.²⁰ 0,9411, n_D = 1,5030, α_D (100 mm-Rohr) = —5°, Mol.-Refr.

$C_{16}H_{11}NO_4Ni, 3H_2O$, grünblau, in wasserfreiem Zustande gelblichgrün. — *Methyl-ester*, $C_{18}H_{19}NO_4$, sirupös; unl. in W., l. in A. und Ä.; D_{20}^{20} 1,1550; $n_D^{20} = 1,5413$; Mol.-Refr. 85,22 (ber. 85,21). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1183—90. 24/7. 1915. Polytechn. Inst. St. Petersburg.) SCHÖNFELD.

Ch. Courtot, *Untersuchungen in der Reihe der Fulvene* (Forts. von S. 56). (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1911. II. 148; 1914. II. 1397.) Nachzutragen ist folgendes. III. Dibenzofulvanole. *Methylidibenzofulvanol*, $C_{15}H_{14}O$ (I.), aus dem Mg-Derivat des Fluorens u. Acetaldehyd, farblose, sich rasch gelb färbende Krystalle aus Lg., F. 102—103°, bedeutend beständiger als das Dibenzofulvanol. — *o-Oxyphenyldibenzofulvanol*, $C_{30}H_{16}O_2$, aus dem Mg-Derivat des Fluorens und Salicylaldehyd, farblose Nadeln aus Bzl., F. 147°, ll. in sd. Bzl., beständig in sd. alkoh. Lsg. gegen HCl, wird durch wasserfreie Ameisensäure und durch Sättigen der äth. Lsg. mit HCl-Gas völlig verharzt. — *Dimethyldibenzofulvanol*, $C_{16}H_{16}O$ (II.), aus dem Mg-Derivat des Fluorens und Aceton, Prismen aus Bzl., F. 103°, Ausbeute mäßig. Geht in sd. alkoh. Lsg. unter dem Einfluß von HCl in das entsprechende *Chlorid*, $C_{16}H_{15}Cl$, farblose, mit der Zeit sich gelb färbende Krystalle, F. 92—93°, über. — Das MICHLERSche Keton liefert mit dem Mg-Derivat des Fluorens nicht das Carbinol, sondern dessen Dehydratationsprod. (s. u.).

Der dritte Hauptteil der vorliegenden Arbeit beginnt mit einer ausführlichen, historischen Einleitung über die gefärbten KW-stoffe. — I. Fulvene. *Dimethylfulven*, Kp.₁₁ 49—50°. — *Biphenylenfulven*, $C_{18}H_{12}$ (III), aus Cyclopentadien und Fluorenon in Ggw. von Na-Äthylat nach THIELE, schwarzrote, rautenförmige Prismen aus Lg., F. 133—135°, Ausbeute gering wegen reichlicher Harzbildung.



II. Benzofulvene. — Kondensation der Benzofulvanole mit Aldehyden unter dem Einfluß der Alkalialkoholate. γ -Oxybenzylphenylbenzofulven (*Oxybenzylbenzalinden*), aus Phenylbenzofulvanol und Benzaldehyd, in Ggw. von Na-Methylat, gelbe Nadeln aus sd. Bzl., F. 146°. Durch Sättigen der äth. Lsg. mit HCl-Gas erhält man leicht das entsprechende *Chlorid*, gelbe Prismen, F. 111°. — γ -Oxyanisyl-p-methoxyphenylbenzofulven (*Oxyanisylanisylalinden*) (IV.), aus p-Methoxyphenylbenzofulvanol u. Anisaldehyd in Ggw. von methylalkoh. Kalilauge, gelbe Krystalle, F. 141—142°.

Benzofulven, Kp.₁₇ 95—97°. — *Methylbenzofulven*, $C_{11}H_{10}$ (V.), durch Überleiten von Methylbenzofulvanol über Tonerde bei 250° im Vakuum, goldgelbe, bewegliche Fl., Kp.₁₇ 119—121°, polymerisiert sich weniger leicht als das Benzofulven, dem es im übrigen gleicht. — *Äthylbenzofulven*, $C_{13}H_{12}$, erhalten wie die vorübergehende Verb., goldgelbe Fl., Kp.₂₀ 140—141°, polymerisiert u. oxydiert sich weniger leicht, als die niederen Homologen. — *Phenylbenzofulven*, durch Behandeln von Phenylbenzofulvanol mit sd. HCl vom Kp. 108° und Erhitzen des Prod. mit Pyridin auf

dem Wasserbade, chromgelbe Krystalle aus Lg. oder Holzgeist, F. 88°. — *p*-Methoxyphenylbenzofulven, aus dem Fulvanol und sd. alkoh. HCl, gelbe Nadeln aus A., F. 118—120°. — *Methylendioxy-3,4-phenylbenzofulven*, $C_{17}H_{12}O_2$, erhalten wie das Phenylbenzofulven, schwach orangefelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 113—114°. — Das *o*-Oxyphenylbenzofulven ließ sich aus dem Fulvanol nicht gewinnen, da letzteres stets verharzte. — *p*-Oxyphenylbenzofulven, $C_{10}H_{12}O$, aus Indennmagnesiumbromid und *p*-Oxybenzaldehyd in Ggw. von Ä. in der Siedehitze, grünlichgelbe Blättchen aus verd. A., Nadeln aus Eg., F. 138—139°. — *p*-Dimethylaminophenylbenzofulven, $C_{18}H_{17}N$, aus *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und Indennmagnesiumbromid bei 90°, orangefelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 163°.

Dimethylbenzofulven, $C_{13}H_{12}$ (VI.), aus Dimethylbenzofulvanol, HBr und Pyridin wie beim Phenylbenzofulven, goldgelbes, bis -20° nicht erstarrendes Öl, Kp_s 129 bis 130°. Liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ Phthalsäure und Aceton. Als erstes Oxydationsprod. entsteht Phthalonsäure und Aceton. Analog verhalten sich die übrigen Benzofulvene. — *Diäthylbenzofulven*, $C_{14}H_{16}$, durch Dest. des Diäthylbenzofulvanols unter 30—40 mm Druck, u. Rektifikation des Destillats über etwas Na oder durch 15 Minuten langes Erhitzen des Fulvanols mit dem gleichen Gewicht wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbade, hellgelbe Fl. mit einem Stich ins Grüne, Kp_{15} 140—142°. — *Methylphenylbenzofulven*, $C_{17}H_{14}$ (VII.), aus dem Chlorid des Methylphenylbenzofulvanols und k. Pyridin, orangefelbe Krystalle aus Methylalkohol, F. 70°. Behandelt man das Methylphenylbenzofulvanol mit sd. HCl, so erhält man ein farbloses Isomeres (VIII?). Blättchen, F. 80°. — *Diphenylbenzofulven*, $C_{22}H_{16}$, aus dem Fulvanol und alkoh. HCl, orangefelbe Nadeln aus sd. Bzl., F. 111—112°, liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ Benzophenon u. Phthalsäure. — Diphenylenbenzofulven ließ sich aus dem Fulvanol nicht darstellen. — *p*-Tetramethyldiaminodiphenylbenzofulven, $C_{26}H_{20}N_2$, aus Indennmagnesiumbromid u. dem MICHLERSchen Keton bei 100°, ziegelrotes Prod., F. 185°, gibt in Chloroformlg. mit Brom eine prächtige, aber nicht beständige, smaragdgrüne Färbung.

III. Dibenzofulvene. Vf. führt aus, daß das von KRISCHE und MANCHOT beschriebene Prod. von der Zus. $C_{14}H_{10}$, welchem die Konstitution eines *Dibenzofulvens* zuerteilt wird, seinen Eigenschaften nach nicht diese Konstitution besitzen dürfte. Die Darst. des Dibenzofulvens gelang dem Vf. bisher nicht. — *Methyldibenzofulven* (IX.), durch Erhitzen des Fulvanols mit HCl in Eg.-Lsg., F. 104°. — *Dimethyldibenzofulven*, $C_{10}H_{14}$ (X.), aus dem Chlorid des Dimethyldibenzofulvanols u. Pyridin bei 100°, farblose Nadeln aus Lg., F. 89°, färbt sich am Licht hellgelb. — *Diphenyldibenzofulven*, aus dem Fulvanol und sd. alkoh. HCl, besitzt die der Verb. von KLINGER u. LONNES zugeschriebenen Eigenschaften. — *Diphenylenäthen* (*Dibiphenylenäthen*), aus dem Fulvanol und HCl in sd. Eg.-Lsg. oder aus dem Chlorid des Fulvanols und Pyridin in der Hitze, rote Nadeln aus Eg. oder A., F. 189—190° (nicht korr.). — *Tetramethyldi-p-aminodiphenyldibenzofulven*, $C_{30}H_{22}N_2$, aus dem MICHLERSchen Keton und Fluorenmagnesiumbromid bei 120°, schwach orangefelbe Krystalle aus Bzl., F. 215—217° (nicht korr.). Die Chloroformlg. der Verb. färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Brom vorübergehend prächtig violett, ebenso die alkoh. Lsg. auf Zusatz einer geringen Menge Eg. — Die obigen, mehr oder weniger substituierten Fulvene sind keine oder doch keine wertvollen Farbstoffe. (Forts. folgt.) (Ann. Chim. et Phys. [9] 4. 157—224. Sept. — Okt. 1915.)

DÜSTERBEHN.

Th. Zincke, *Untersuchungen über Naphthsultam*. I. Mitteilung. Th. Zincke und C. Jülicher, *Über Isonaphthsultam und über Chlorderivate des Naphthsultams, des Dihydro- und des Tetrahydronaphthsultams*. Die durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid aus dem Naphthsultam entstehende Verb., die DANNERTH (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1319; C. 1908. I. 848) als Isonaphthsultam anspricht, ist nichts

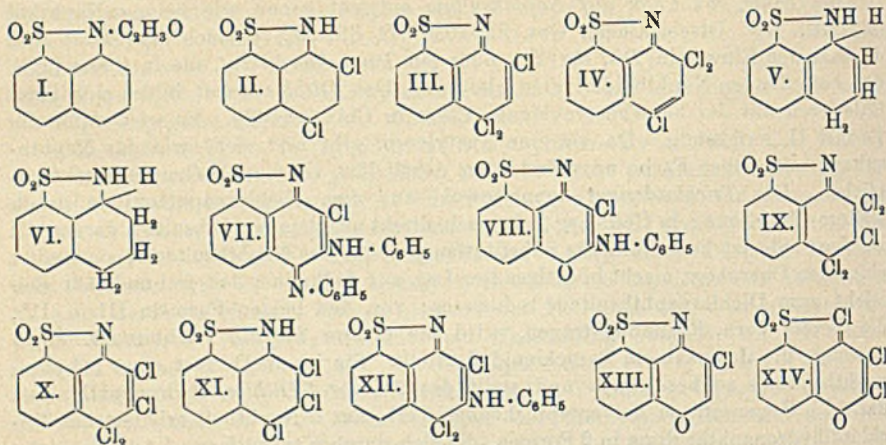
anderes, als die *normale Acetylverb.* (I.), in ihrer Konstit. dem Methylderivat entsprechend. Ebenso stellen die Nitroderivate des vermeintlichen Isonaphthsultams solche der Acetylverb. dar. Auch konnte die Angabe nicht bestätigt werden, daß beim Behandeln der Acetylverb. mit HCl in CH_3OH eine chlorhaltige Verb. entsteht.

Bei *Einw. von Chlor auf Naphthsultam* entsteht genau wie beim α -Naphthol (ZINCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1030; C. 88. 792) je nach der Dauer und der Art der Einw. ein *Di-*, ein *Tri-* oder ein *Pentachlorderivat*, die in ihrem Verh. den betreffenden Naphtholderivaten gleichen. Das *Dichlorderivat* bildet sich beim Chlorieren mit der berechneten Menge Chlor in Chlf. oder Eg. Es wird dafür die Formel II. aufgestellt. Da sie eine Acetylverb. gibt und sich, wie das Naphthsultam, mit gelber Farbe unverändert in Alkali löst, ist die NH-Gruppe intakt geblieben. Das *Trichlorderivat* kann sowohl aus dem Dichlornaphthsultam durch weitere Chlorierung in Chlf.-Lsg., als auch direkt aus dem Naphthsultam dargestellt werden. Sie ist kein einfaches Substitutionsprodukt des Naphthsultams; sie besitzt chinoiden Charakter, macht in essigsaurer Lsg. aus Jodkalium Jod frei und läßt sich leicht zum Dichlornaphthsultam reduzieren; von den beiden Formeln III. u. IV., die diesem Verh. Rechnung tragen, wird die erstere für die Trichlorverb. angenommen, die demnach ein Parachinoid darstellt. Sie ist als Derivat eines Dihydronaphthsultams zu bezeichnen und stellt das *2-Chlor-4-Dichlordihydronaphthsultam* dar. Im Gegensatz zu der entsprechenden Verb. aus α -Naphthol, existiert das Trichlordihydronaphthsultam in 2 Formen, die sich durch Krystallform, Lös., Schmelzpunkt und Farbe unterscheiden; die ll. und niedrig schmelzende, gelbe Form geht beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Eg. in die höher schm., wl., weiße Form über. Beide Modifikationen sind phototrop; im Sonnenlicht färben sie sich, nehmen aber im Dunkeln oder beim Erhitzen auf 100° wieder die ursprüngliche Form an.

In chemischer Beziehung stimmen beide Formen des Trichlordihydronaphthsultams vollständig überein. Die in Parastellung befindlichen Chloratome werden leicht gegen zweiwertige Reste ausgetauscht. Bei Einw. von Anilin tritt gleichzeitig $\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ an Stelle von Wasserstoff, und es wird *Chloranilidonaphthsultamchinonanil* (VII.) erhalten. Aus ihr läßt sich durch Erhitzen mit A. und HCl oder H_2SO_4 ein Anilinrest abspalten. Die sich bildende alkal. Verb. wird als *Chloranilidonaphthsultamchinon* (VIII.) bezeichnet. — Das *Pentachlorderivat*, das ein Derivat des *Tetrahydronaphthsultams* (VI.) ist und als *2-Dichlor-3-chlor-4-dichlor-tetrahydronaphthsultam* (IX.) bezeichnet werden kann, entsteht bei der erschöpfenden Chlorierung des *Naphthsultams*, bzw. des *Dichlornaphthsultams* in Eg.; als Zwischenprod. bildet sich das *Trichlorhydronaphthsultam*, welches allmählich unter Addition von 2 At. Chlor in das Pentachlorid übergeht.

Das Pentachlortetrahydronaphthsultam spaltet, ähnlich wie das Pentachlorketohydronaphthalin (ZINCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1044; C. 88. 792) mit Natriumacetat, Pyridin oder Chinolin leicht 1 Mol. HCl ab, unter B. eines chinoiden Tetrachlorids, das als *Tetrachlordihydronaphthsultam* (XI.) bezeichnet wird. Dieses Tetrachlorid geht mit Zinnchlorür oder Natriumdisulfit in ein Trichlornaphthsultam (XI.) über. Dasselbe Trichlorderivat entsteht bei der Reduktion des Pentachlorids mit Natriumdisulfit, während bei der Reduktion mit Zinnchlorür sich Dichlornaphthsultam (II.) bildet. Durch Behandeln mit Chlor in Eg. geht das Trichlornaphthsultam wieder in das Tetrachlorderivat über. Tetrachlorid und Pentachlorid reagieren leicht mit Anilin, wobei aus beiden Verbb. die gleichen Anilide entstehen. Bei vorsichtiger Behandlung bildet sich ein *Monoanilid* der Formel XII., bei energischer Einw. ein *Dianilid*, identisch mit der aus dem Trichlorid erhaltenen Verb. (VII.). (Über die gleiche Rk. der korrespondierenden Verbb. aus α -Naphthol mit Anilin vgl. ZINCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1043 und 1046;

C. 88. 792). *Dichlor- und Trichlornaphthsultam* werden wie die entsprechenden Derivate des α -Naphthols durch Salpetersäure zu gechlorten Chinonen oxydiert (XIII. u. XIV.). — Einw. von PCl_5 auf *1,8-Acetylnaphthylaminsulfosäure* und deren Natriumsalz führt sofort zur B. des *Naphthsultams*; *1,8-Dimethylnaphthylaminsulfosäure* liefert mit PCl_5 *Methylnaphthsultam*.



Experimenteller Teil. *Acetylnaphthsultam*, erhalten durch Erhitzen von Naphthsultam mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat, von DAN-NERTH irrtümlich als *Isonaphthsultam* bezeichnet; Blättchen vom F. 188—189° aus h. Eg.; wl. in A. u. k. Eg.; unl. in k. Alkali; l. in w. Alkali mit gelber Farbe, aus der w. alkalischen Lsg. fällt auf Zusatz von HCl Naphthsultam aus; die Acetylgruppe wird auch durch Erhitzen mit alkoh. HCl abgespalten.

Chlorsubstitutionsprodukte des Naphthsultams. *2,4-Dichlornaphthsultam* (II.) erhalten durch Einleiten der berechneten Menge Chlor, ohne zu kühlen, in eine Verteilung von Naphthsultam in Eg.; glänzende Blättchen vom F. 195° aus SnCl_4 enthaltenden Eg.; zl. in h. Eg., h. Bzl. und h. A.; wl. in Ä.; l. in NaOH mit gelber Farbe; gibt bei weiterer Einw. von Chlor ein Trichlor-, bezw. Pentachlorderivat; wird in Eg. durch Salpetersäure zu *2-Monochlornaphthsultamchinon* (XIII.) oxydiert. Natriumsalz; gelbe Blättchen. *Acetylderivat*, erhalten mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 ; weiße Blättchen vom F. 170° aus Eg.; ll. in Eg., wl. in A.; unl. in Alkali. — *2,3,4-Trichlornaphthsultam* (XI.), erhalten durch allmähliche Zugabe eines geringen Überschusses von Zinnchlorürslg. zu einer w. Suspension von *Tetrachlordihydronaphthsultam* in Eg., oder durch langsame Zugabe von käuflicher konz. Natriumbisulfitslg. zur h. Lsg. von *Pentachlortetrahydronaphthsultam* in Eg. u. Verühren des abgeschiedenen Krystallbreies mit 2-n. HCl ; weiße Nadeln vom F. 235° aus Eg.; wl. in k. A. u. Bzl.; ll. in h. Eg.; gibt keine Acetylverb.; wird durch Salpetersäure zu *2,3-Dichlornaphthsultamchinon* oxydiert; geht mit Chlor in Eg. wieder in *Tetrachlordihydronaphthsultam* über. Natriumsalz; gelbe Blätter aus h. W.; wl. in k. W.

Chlorderivate des Di- und Tetrahydronaphthsultams. — *2-Chlor-4-dichlordihydronaphthsultam* (*Trichlordihydronaphthsultam*) (III.) existiert in 2 phototropen Formen: einer gelben labilen und einer weißen stabilen. Labile gelbe Form, erhalten durch Einleiten eines kräftigen Chlorstromes, ohne zu kühlen, in eine Verteilung von Naphthsultam in Chlf. , bis die Fl. deutlich nach Chlor riecht, Verdunstenlassen der braunen Lsg. nach 12-stdg. Stehen, wiederholtes Anreiben des Rückstandes mit Chlf. u. Ä. u. Absaugen auf Ton u. Umkrystallisieren aus Bzl.; gelbe Nadeln aus

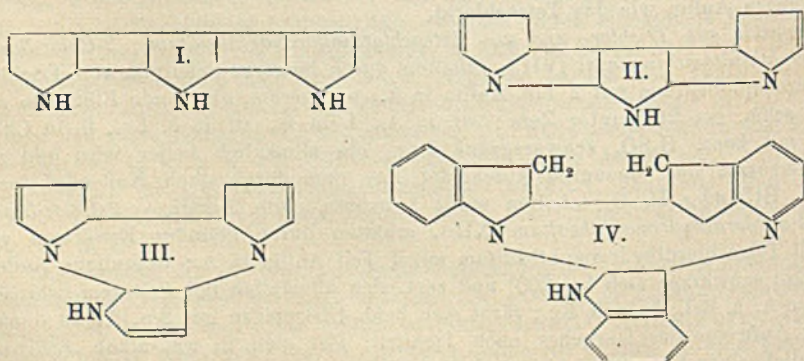
Chlf.; gelbe Tafeln aus Bzl., die Bzl. enthalten und an der Luft verwittern; zll. in Chlf., Bzl., A. und Eg.; schm. bei 195°, erstarrt dann sofort unter Übergang in die weiße, wl. Modifikation und schm. dann gegen 250° unter Zers.; geht auch beim Kochen mit Eg. in die weiße Form über; in gepulvertem Zustande dem Sonnenlicht ausgesetzt, färbt es sich grünlich; beim Aufbewahren im Dunkeln und beim Erhitzen auf 100° verschwindet die Färbung wieder. — Weiße stabile Form. Erhalten durch kurzes Erhitzen der gelben Form mit Eg.; Blättchen oder Nadeln mit einem leichten Stich ins Graue, aus h. Eg.; schm. unter starker Zers. bei ca. 252°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; gegen Licht weit empfindlicher als die gelbe Form; wird auch im zerstreuten Licht violett bis blau, wird beim Aufbewahren im Dunkeln oder beim Erhitzen auf dem Wasserbad wieder weiß; eine genügend hoch erhitzte Probe färbt sich nicht im Sonnenlicht. Trichlordihydronaphtsultam macht aus Jodkalium Jod frei; wird durch SnCl_2 oder NaHSO_3 glatt zu Dichlornaphtsultam reduziert; reagiert mit Anilin unter B. von *Chloranilidonaphtsultamchinonanil*; unl. in wss. Alkali, l. bei Ggw. von A. mit rotbrauner Farbe; SS. fallen aus dieser Lsg. ein Chinonderivat des Naphtsultams die gelbe Form; wird in Eg. durch Einw. von Chlor in *Pentachlortetrahydronaphtsultam* übergeführt; die weiße Modifikation reagiert sehr träge mit Chlor.

2,3-Dichlor-4-dichlordihydronaphtsultam (X.), erhalten durch Auflösen von *Pentachlortetrahydronaphtsultam* in Pyridin oder durch Erhitzen des Pentachlorids mit Eg. und Eintragen von Natriumacetat, weiße, glänzende Nadeln vom F. 254° aus Eg., wl. in k. Eg., Ä., Bzl. und Chlf.; macht aus Jodkalium Jod frei; gibt bei Reduktion mit SnCl_2 oder NaHSO_3 Trichlornaphtsultam; l. in wss.-alkoh. Alkali mit grünlichblauer Farbe, HCl scheidet aus dieser Lsg. einen schmutziggroßen, aufgequollenen Nd. ab, gibt beim Erwärmen mit Anilin zunächst ein Trichloranilid, dann ein Monochlordianilid. — *2-Dichlor-3-chlor-4-dichlortetrahydronaphtsultam* (*Pentachlortetrahydronaphtsultam*) (IX.), erhalten durch Einleiten eines kräftigen Chlorstromes, ohne zu kühlen, in eine Verteilung von Naphtsultam in Eg., bis zur Sättigung und 2-tägiges Stehenlassen des gut verschlossenen chlorhaltigen Gemisches unter häufigem Umschütteln; farblose Nadeln, die Bzl. enthalten und an der Luft verwittern, aus Bzl. und tafelförmige Krystalle aus Eg.; schm. bei 211°; zll. in h. Eg. und h. Bzl., wl. in k. Bzl. und k. Eg.; swl. in A. und Ä.; gibt mit SnCl_2 Dichlornaphtsultam; mit Pyridin und Natriumacetat in Eg. Tetrachlordihydronaphtsultam; mit NaHSO_3 Trichlornaphtsultam; macht in Eg. aus Jodkalium Jod frei; wird von wss.-alkoh. Kali mit graublauer Farbe gelöst; verhält sich gegen Anilin wie das Tetrachlorid.

Anilide aus Trichlor- und aus Tetrachlordihydronaphtsultam. *2-Chlor-3-anilidonaphtsultamchinonanil* (VII.), erhalten durch längeres Schütteln von Trichlordihydronaphtsultam mit 2 Tln. Anilin in A.; orangerote, glänzende Blättchen aus Eg.; schm. bei 215° unter Zers.; wl. in A., l. in k., zll. in h. Eg., ll. in Chlf.; gibt mit konz. H_2SO_4 schwarzgrüne Lsg., die allmählich heller wird und auf Wasserzusatz das Monanilid abscheidet, das auch durch alkoh. Kali oder durch alkoh. HCl oder H_2SO_4 erhalten wird; l. in wss.-alkoh. Alkali. — *2-Chlor-3-anilido-4-dichlordihydronaphtsultam* (XII.), erhalten durch gelindes Erwärmen von 1 Teil Tetrachlordihydronaphtsultam mit 1 Teil Anilin in A.; bräunliche Nadeln aus Eg.; schwärzen sich bei 200° und zers. sich allmählich bei weiterem Erhitzen; swl. in A. u. Bzl.; l. in h. Eg.; färbt sich beim Übergießen mit 2-n. Alkali dunkel unter Auftreten des Geruches nach Isonitril; löst sich in wss.-alkoh. Kali mit bräunlichgelber Farbe; l. in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe, wieder fällbar aus der Lsg. mit W.; gibt beim Erwärmen mit Anilin das Dianilid. — *2-Chlor-3-anilidonaphtsultamchinon* (VIII.), erhalten durch Erhitzen von 2-Chlor-3-anilidonaphtsultamchinonanil mit alkoh. HCl zum Sieden; dunkelviolette, glänzende Blättchen;

schm. gegen 265° unter Zers.; ll. in Chlf.; l. in Eg.; wl. in A. und Bzl.; ohne Zers. l. in konz. H_2SO_4 mit dunkelvioletter Farbe; l. in wss.-alkoh. Alkali mit violetter Farbe, die allmählich braunrot wird. (LIEBIGS Ann. 411. 195—216. 13/4. 1916. [21/10. 1915.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) FÖRSTER.

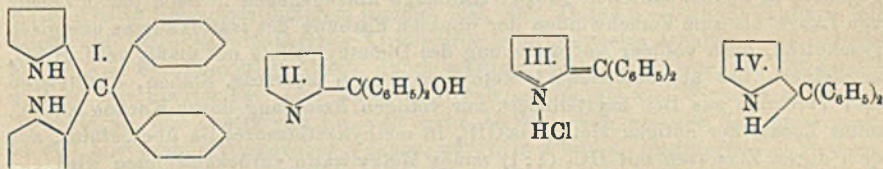
W. Tschelinzew, B. Tronow und B. Woskressenski, *Über die Natur und Struktur des Tripyrrols*. (Vgl. DENNSTÄDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 476.) Zwecks Darst. des *Hydrochlorids des Tripyrrols* wurde Pyrrol in Bzl.-Lsg. mit HCl-Gas unter Kühlung behandelt; Krystalle. — *Tripyrrol*, erhalten durch 2 Minuten langes Behandeln von 30 g Pyrrol mit 125 ccm 21%ig. HCl, Verdünnen mit 600 g W. und Einw. von NH_3 auf die HCl-Lsg.; neben krystallisiertem Tripyrrol bildete sich eine rote, amorphe Verb., unl. in Ä. Durch Abänderung der Methode von DENNSTÄDT (Verwendung von 15%ig. HCl und Zugabe von Ä. vor der Behandlung des Reaktionsprod. mit NH_3) konnte die Ausbeute an krystallisiertem Tripyrrol auf 80% erhöht werden. Aus Bzl. wird Tripyrrol durch Lg. als helles, schwach gelb gefärbtes Pulver abgeschieden; F. $86-90^{\circ}$; zers. sich bei 130° ; Tripyrrol wird an der Luft rasch oxydiert. Nach längerem Stehen beginnt Tripyrrol bereits bei 70° zu schm. (F. $70-124^{\circ}$ oder sogar bis 130°); eine Verb. vom F. 121° wurde nicht erhalten (vgl. DENNSTÄDT, l. c.). Die amorphe, in Ä. unl. Verb. erinnert zwar sehr an „Pyrrolrot“, ist aber mit diesem nicht identisch. Das Mol.-Gew. von Tripyrrol nimmt mit der Zeit zu: Tripyrrol wird also beim Stehen nicht nur oxydiert, sondern auch polymerisiert. — Einw. von Organomagnesiumverb. auf Tripyrrol. Bei Verwendung von 3 Mol. C_2H_5MgBr auf 1 Mol. Tripyrrol wurde beobachtet, daß mehr als die Hälfte des C_2H_5MgBr ohne Einw. bleibt. Wäre die Tripyrrolformel von DENNSTÄDT (I.) richtig, so müßte man alle 3 Imin-H-Atome durch $MgHlg.$ ersetzen können. Die beweglichen H-Atome im Tripyrrol wurden nach der Methode von Tschugajew (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2023; C. 1913. I. 1349) bestimmt; statt Amyläther wurde aber Xylol und statt CH_3MgJ C_3H_7MgJ verwendet. Die mit *Pyrrol*, *N-Methylpyrrol* und *α -Acetylpyrrol* bei 80° angestellten Verss. ergaben, daß die Iminogruppen dieser Verb. sehr schnell reagieren und die der Rk. entsprechende Menge C_8H_8 in 6—8 Minuten entwickeln; an den C-Atomen des Pyrrols erfolgt die Rk. erst nach etwa 2 Stdn. Je 1 g-Mol. der 3 Verb. entwickelt 1 g-Mol. C_8H_8 . 1 g-Mol. *Tripyrrol* lieferte unter den gleichen Bedingungen etwas über 1 g-Mol. C_8H_8 . Tripyrrol enthält demnach nur ein Imin-H-Atom. Diesem Verhalten des Tripyrrols entspricht die Formel II. oder III.



Einheitliche Derivate des Tripyrrols konnten nicht erhalten werden. — Verss. zur Kondensation von *N-Methylpyrrol*. Verb. $C_{10}H_{14}N_3 \cdot HCl$, erhalten durch Behandeln von *N-Methylpyrrol* in Bzl. mit HCl-Gas; weißes Pulver; verändert sich

beim Stehen; zers. sich bei ca. 190°; ll. in W. und A., fast unl. in Ä. und Bzl. Die freie Base ist sehr veränderlich und wurde nicht analysenrein erhalten. — 1 g-Mol. *Triindol* (vgl. KELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 726; C. 1913. I. 1349) entwickelt nach Einw. von C_2H_7MgJ ca. 0,9 g-Mol. C_2H_6 . In Analogie mit Tripyrrol muß deshalb Triindol die Formel IV. zugeschrieben werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1224—44. 24/7. 1915. Organ.-chem. Lab. Univ. Moskau.)
SCHÖNFELD.

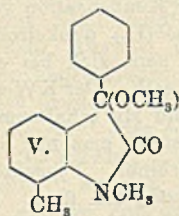
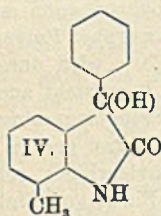
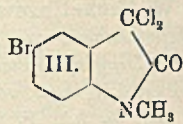
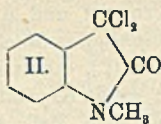
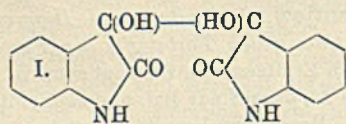
W. Tschelinzew, B. Tronow und A. Terentjew, *Darstellung von Dipyrryldiphenylmethan, von Pyrroldiphenylcarbinol und eines neuen Farbstoffes der Pyrrolreihe*. *Dipyrryldiphenylmethan* (I.), erhalten durch Erhitzen von Benzophenon in A. mit Pyrrol in Ggw. von HCl; weiße Krystalle (aus Ä., darauf aus Bzl. und schließlich aus Bzl. + A.); F. 264°; zll. in h. Bzl., Aceton, Bromoform, weniger gut l. in A. und Ä., fast unl. in Essigsäure. — Bei der Kondensation von Benzophenon mit Pyrrol bildete sich ferner *Pyrroldiphenylcarbinol* (II.), dunkelrotes, amorphes Pulver; ll. in Bzl., Ä., A., Essigsäure, unl. in Lg.; zers. sich bei ca. 170°; wird durch verd. SS. intensiv rot gefärbt, durch Alkalien gelb. Der KW-stoff I. entsteht auch bei Einw. der aus Pyrrol (13,4 g), C_2H_5Br und Mg erhaltenen Organomagnesiumverb. auf Benzophenon (18 g) in Ä. Verwendet man nur 6,7 g Pyrrol auf 18 g Benzophenon, so resultiert Pyrroldiphenylcarbinol. Pyrroldiphenylcarbinol geht bei Einw. von SS. in den intensiv roten *Farbstoff* III. über. Bei Einw. von Zinkstaub geht der Farbstoff in die *Leukoverb.* IV. über. An der Luft und am Licht



färbt sich Pyrroldiphenylcarbinol intensiver und wird beim Stehen polymerisiert; die Lsg. in $CHBr_3$ färbt sich hellviolett beim Stehen. Bei Einw. von trockenem HCl auf die äth. Lsg. des Carbinols fällt der Farbstoff in Form eines grünschwarzen Pulvers aus; verliert im Vakuum HCl; die mit dem Farbstoff auf Geweben erhaltenen roten Färbungen sind ziemlich resistent gegen sd. W., Seife und Bisulfit. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 47. 1211—23. 24/7. 1915. Organ.-chem. Lab. Univ. Moskau.)
SCHÖNFELD.

Moritz Kohn und Alfred Ostersetzer, *Über Derivate des Isatins und des Dioxindols*. VI. Mitteilung. (V.: KOHN, OSTERSETZER, Monatshefte f. Chemie 34. 1741; C. 1914. I. 675.) Es wurde ermittelt, daß die *Acetylierung des Isatyds* (vgl. HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 945; C. 1904. I. 1216) zu einem Körper führt, der völlig identisch ist mit dem Prod. der reduzierenden Acetylierung des Isatins (vgl. KOHN, KLEIN, Monatshefte f. Chemie 33. 929; C. 1912. II. 2106), zum *Tetracetylisatid*. Damit ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der schon früher für das Isatyd hergeleiteten Formel (I.) erbracht. — Es wurde ein Verf. zur Darst. völlig reinen, absolut isatinfreien *N-Methylisatins* gefunden. — Für das durch Einw. von PCl_5 auf *N-Methylisatin* entstehende Dichlorid wurde ermittelt, daß es mit dem von COLMAN (LIEBIGS Ann. 248. 116; C. 88. 1483) ermittelten *Dichlormethyloxindol* (II.) identisch ist, da es sich in warmen Laugen unter B. von methylisatinsaurem Kalium löst. Durch Einw. von PCl_5 auf 1-Methyl-5-bromisatin wurde in analoger Weise *Dichlormethyl-5-bromoxindol* (III.) erhalten. — Beim Vers., durch Einw. von Jodmethyl auf das methylisatinsaure Silber zu Methylisatinsäuremethylester zu gelangen, wurde *N-Methylisatin* erhalten, was durch Abspaltung

von Methylalkohol aus primär gebildetem Methylisatinsäuremethyl ester erklärt wird. — Der Eintritt einer Methylgruppe in die o-Stellung (7-Stellung) zur Imidogruppe hat keinen Einfluß auf die normale Reaktionsfolge bei Methylierung der 3-substituierten Dioxindole mit Methylsulfat in alkal. Lsg. Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf das 7-Methylisatin wurde 3-Phenyl-7-methyl-dioxindol (IV.) erhalten, dessen Methylierung in alkal. Lsg. mittels Dimethylsulfat zum Methyläther des 1-Methyl-3-phenyl-7-methyl-dioxindols (V.) führt.



Experimentelles. *Tetraacetylisatyd*, erhalten durch 2-stdg. Kochen von *Isatyd* mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler im Ölbad und Eingießen der erkalteten Fl. in W.; Krystalle vom F. 222° (unter Dunkelfärbung) aus A. — Um absolut reines 1-Methylisatin zu erhalten, wurde W. zu einem Gemisch von 1 Mol. Isatin und 1½ Mol. Dimethylsulfat

gegeben, in kleinen Anteilen 10%ige Kalilauge hinzugegeben u. nach jedem Zusatz von Lauge bis zum Verschwinden der dunklen Färbung des Isatinkaliums energisch geschüttelt, nach völliger Aufbrauchung des Dimethylsulfats mit mäßig verd. H₂SO₄ angesäuert, das abgeschiedene 1-Methylisatin nach mehrstdg. Stehen, Abfiltrieren und Trocknen aus Bzl. kristallisiert, zur völligen Reinigung durch Kochen mit W. unter Zusatz der nötigen Menge Ba(OH)₂ in methylisatinsaures Ba übergeführt, aus dem durch Zersetzen mit HCl (1:1) reines Methylisatin zurückgewonnen wird.

Dichlormethylisatin (*Dichlorid* C₉H₇ONCl₂) (II.) gibt beim Erwärmen mit 10%ig. KOH oder beim 2-stdg. Kochen mit W. unter Rückfluß *Methylisatin*. — *Dichlormethyl-5-bromoisatin* (III.), erhalten durch Erhitzen von 1-Methyl-5-bromoisatin mit 1 Mol. PCl₅ unter Zusatz von wenig Bzl., Eintragen des Gemisches in W. und Zugabe von KOH bis zur bleibenden alkal. Rk.; graue, pulverige Krystallmasse; verfärbt sich von etwa 100° ab und schm. gegen 126° nach vorhergehendem Erweichen. — Durch mehrstdg. Erhitzen von 1 Mol. methylisatinsaurem Silber mit 1½ Molen Jodmethyl in Ä. auf dem Wasserbade unter Rückfluß wurde *Methylisatin* erhalten. — 3-Phenyl-7-methyl-dioxindol (IV.), erhalten durch Umsetzen von 1 Mol. 7-Methylisatin in äth. Suspension mit 2 Molen äth. Phenylmagnesiumbromid, Zerlegen mit verd. H₂SO₄, Verjagen des Ä. und Abblasen von Diphenyl und Bzl. mit Wasserdampf; zur Reinigung wird das feingepulverte, scharf getrocknete Rohprod. nochmals mit C₆H₅MgBr in Rk. gebracht; kurze Nadelchen vom F. 174° aus wss. A.; gibt in alkal. Lsg. beim Schütteln mit Dimethylsulfat den *Methyläther des 1-Methyl-3-phenyl-7-methyl-dioxindols* (V.), glänzende Nadeln aus wss. A. (Monatshefte f. Chemie 37. 25—35. 31/1. 1916. [28/10. 1915.] Wien. Chem. Lab. d. Handelsakademie.)

FÖRSTER.

Amé Pictet und Tsan Quo Chou, *Über die Bildung von Pyridin- und Isochinolinbasen aus dem Casein*. (Vgl. A. PICTET, Arch. der Pharm. 244. 389; C. 1906. II. 1574.) Nach PICTET bilden sich die Pyridin-, bzw. Chinolin- und Isochinolinkerne beim Abbau der Eiweißkörper zu den Alkaloiden durch Kondensation der Spaltstücke der Eiweißstoffe mit anderen, gleichfalls im pflanzlichen Gewebe enthaltenen Verbb., in erster Linie mit Formaldehyd. Zur Stütze dieser Auffassung

haben Verf. 50 g Casein mit 150 g HCl, D. 1,19, unter tropfenweisem Zusatz von 25 g Methylal 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsprod. wurden folgende Basen isoliert: 1. *Pyridin*. — 2. *2,6-Dimethylpyridin*. — 3. Eine zweite *Base* C_7H_9N , welche $KMnO_4$ in der Kälte reduziert und schön kristallisierende Salze liefert. Pikrat, F. 238°; Chloraurat, F. 225°; Chlormercurat, F. 235°; Chlorplatinat, F. 285°. — 4. *Isochinolin*, etwa 50% des Basengemisches bildend. — 5. *4-Methylisochinolin*. — 6. Eine *Base* $C_{11}H_{11}N$, wahrscheinlich Äthyl- oder Dimethylisochinolin. Pikrat F. 240°; Chloraurat, F. gegen 195°; Chlorplatinat, F. oberhalb 300°. — 7. Eine *Base* $C_{12}H_{13}N$. Pikrat, F. 185°. — Chinolin war nicht nachzuweisen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 127—29. [17/1.*]) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

G. Gola, *Über das Vorkommen hämatoiden Eisens in den Pflanzen*. I. Mitteilung. Durch Extraktion chlorophyllfreier Pflanzenteile (Sägemehl von Tannen und Pappeln) wie grünen Kräutern mit 3%₀₀ig. Natronlauge erhielt Vf. eine Fl., welche beim Ansäuern mit Essigsäure einen stark eisenhaltigen Nd. abschied. L. in $NaHCO_3$, Borax, schwachen Alkalien, fällt beim Ansäuern wieder aus. Unl. in neutralen, organischen Solvenzien, l. in sd. Essigsäure, in Pyridin viel aber nicht ganz l., ein Zeichen für die Unreinheit der Verb. Liefert mit alkoh. oder äther. Pikrinsäurelsg. eine in organischen Solvenzien ll., in W. unl. braune Verb. Alkoh. KOH spaltet bei mehrstündigem Kochen NH_3 ab. Durch 5—7-stünd. Erhitzen mit KOH auf 200—240° in O-freier Luft wurde eine Schmelze erhalten, aus der der größte Teil der Fe-haltigen Verb. durch warmen, absol. A. l. war, der Rückstand enthielt nur Spuren Fe. Die alkoh. Lsg. gab auf Zusatz von Glycerin an Ä. die Fe-Verb. ab, auf Zusatz von Eg. und mehr Ä. fand eine gewisse Reinigung statt, so daß ein brauner, amorpher Körper, nur l. in Pyridin, resultierte. Gibt ebenfalls das sll. Pikrat. — Die Verss. des Vfs. rechtfertigen noch nicht den Schluß, daß die braune Fe-haltige Verb. in den Pflanzenteilen vorhanden war, oder ob sie erst durch die Alkalischmelze aus dem Extrakt gebildet wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1239—43. 10/7. 1915. Turin. Botan. Garten.) GRIMME.

G. Gola, *Über das Vorkommen von hämatoiden Eisenverbindungen in den Pflanzen*. II. (I. Mitteilung: vgl. das vorsteh. Ref.) Außer über das Pikrat gelingt die Reinigung der Eisenverb. leicht durch Lsg. in $NaHCO_3$ -Lsg. und Fälln. mit Essigsäure. Die Verb. ist ll. in Pyridin und liefert beim Veraschen Fe_2O_3 . Da die Herst. des Rohmaterials durch Auszug der Pflanzenteile mit verd. Alkali ganz erhebliche Mengen Fl. beansprucht, hat Vf. versucht, statt dessen mit organischen Solvenzien zu extrahieren. Am besten eignete sich 95%₀₀ig. A., der mit 3% konz. HCl versetzt war. Extrahiert wurden die scharf getrockneten, fein gepulverten Vegetabilien, indem $\frac{1}{4}$ Stde. am Rückfluß gekocht wurde. Heiß filtrieren, Rückstand auspressen und Filtrat mit dem doppelten Volumen W. versetzen. Nd. nach 24 Stdn. sammeln und mit stark verd. Essigsäure auswaschen. Das Filtrat liefert bei 36—48-stünd. Dialyse noch einen größeren Nd., welcher wie vor gereinigt wird. Vereinigte, getrocknete Ndd. mit A. und Ä. ausziehen und mit schwach essigsauerm, sd. W. Cl-frei waschen. Braunviolette, sehr Fe-reiches Pulver. Gibt bei der Reduktion mit Zn oder Ä. Pyrrolk., ist Cl-haltig, l. in w., mit HCl angesäuertem A., sll. in Pyridin.

Auf Grund zahlreicher Verss. zieht Vf. nachstehende Folgerungen: Zahlreiche wenn nicht alle höheren und niederen Pflanzen enthalten organische Fe-Verbb., l. in stark verd. Alkalien und in Pyridin, unl. in verd. SS., geben in neutralen

Solvenzien l. Pikrate. Die Beständigkeit gegen verd. SS. und gegen Einw. von schmelzendem Alkali bei 240° lassen den Schluß zu, daß das Fe sehr fest gebunden ist, ähnlich den Hämatinverbb. des Blutes. Gleiche Schlüsse gestatten die B. von Pyrrolderivaten bei der Reduktion mit Zn oder Ä. und die Möglichkeit, mit alkoh. HCl Fe-haltige Verbb. zu extrahieren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 289—94. 10/10. [13/9.] 1915. Turin. Botan. Garten.) GRIMME.

Armand Gautier und Paul Clausmann, *Das Fluor im Pflanzenreich*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 11. 872; C. 1912. II. 1697.) Im weiteren Verlaufe ihrer Arbeiten über das Fluor haben Vff. nachstehende Fragen studiert. Enthalten alle Pflanzen notwendigerweise Fluor? Wird dieses Element von gewissen Organen der Pflanze besonders reichlich aufgenommen? Treten Fluor und Phosphor in den pflanzlichen Geweben stets gemeinsam auf, und schwankt der Fluor- und Phosphorgehalt im gleichen Sinne? Gibt es Pflanzen oder Pflanzenfamilien, welche ein besonderes Bedürfnis nach Fluor haben? Untersucht wurden in erster Linie Pflanzen und Pflanzenteile, welche dem Menschen und den Tieren als Nahrung dienen. Aus den erhaltenen Werten lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

Die Blätter sind die fluorreichsten Pflanzenteile; gefunden wurden 3—14 mg Fluor in 100 g trockenen Blättern. Auch der Phosphorgehalt ist in den Blättern im allgemeinen ein sehr hoher. Die Knospen (Blumenkohl, Spargel) sind etwas weniger reich an Fluor (2,57, bzw. 7,94 mg). Der Phosphorgehalt der Spargel (736 mg) ist ein sehr hoher. Die Zweige, das Holz und die Rinde sind die fluorärmsten Pflanzenteile; gefunden wurden 0,36—1,7 mg pro 100 g Trockensubstanz. Das gleiche gilt für den Phosphorgehalt dieser Pflanzenteile. Die untersuchten Wurzeln zeigen einen sehr wechselnden Fluor- und Phosphorgehalt. Gefunden wurden in den Karotten 0,34 mg F, in der weißen Rübe 2,02 mg F und 268 mg P, in den Radieschen 2 mg F und 769 mg P. Die fleischigen Früchte zeigen einen mittelmäßigen Fluor- und Phosphorgehalt; das Fruchtfleisch ist bei einer und derselben Frucht stets fluor- und phosphorärmer als die Haut. Die Samen verhalten sich im allgemeinen wie die fleischigen Früchte. Die Getreidekleie ist sehr arm an Fluor (0,42—0,68 mg), dagegen sehr reich an Phosphor (1080—1102 mg). Die Getreidemehle zeigen im allgemeinen einen mäßigen Phosphorgehalt, während die Leguminosen reich an Phosphor sind. So enthalten Weizenmehl 134—150 mg, Roggenmehl 176 mg, Reismehl 108 mg, Linsen 500 mg, Bohnen 530 mg Phosphor pro 100 g Trockengewicht.

Eine Pflanzengruppe, welche ein außerordentliches Fluorbedürfnis hätte oder einen besonders hohen Fluorgehalt aufwiese, war bisher nicht festzustellen. Ebenso ließ sich für die verschiedenen Organe einer und derselben Pflanze keine einfache Beziehung zwischen den Schwankungen des Fluor- und Phosphorgehaltes auffinden. Wie bei den Tieren, nehmen die beiden Elemente auch bei den Pflanzen sehr häufig miteinander zu oder ab. Jedenfalls scheint aber für ein bestimmtes Gewebe das Verhältnis von Phosphor zu Fluor (P/F) bei der Pflanze ein wechselndes zu sein, als beim Tier. Bemerkenswert ist ferner, daß dieses Verhältnis P/F, welches in den meisten tierischen Geweben höchster Lebenstätigkeit etwa zwischen 350 u. 700 schwankt, sich im allgemeinen in den pflanzlichen Geweben weit unterhalb dieser Zahlen bewegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 105—12. [17/1.].)

DÜSTERBEHN.

J. Temminck Groll, *Über die Gegenwart von Urease in Sojabohnen*. (Vgl. MOM, S. 587.) Zwecks Feststellung, ob die Harnstoff-spaltende Wrkg. den Bakterien oder dem in dem Sojasamen enthaltenen Enzym zuzuschreiben ist, wurden folgende Verss. ausgeführt. Sojabohnen wurden nach Behandeln mit 1% Sublimat von den Schalen befreit. 150 mg der innersten Samenteile wurden mit 10 ccm einer 1%ig.

Harnstofflg. bei 25° stehen gelassen. Nach 30 Min. bildete sich NH₃, entsprechend 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. S. — Trockene Bohnen wurden von den Schalen befreit und darauf in der gleichen Weise mit Harnstofflg. behandelt; die gebildete NH₃-Menge entsprach 7,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. 150 mg Schalen lieferten unter den gleichen Bedingungen 0,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NH₃. (Chemisch Weekblad 13. 254—55. 4/3. Amsterdam. Physiol. Lab. der Univ.) SCHÖNFELD.

C. P. Mom, *Bestimmung von Harnstoff mittels Urease*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Erwidern an TEMMINCK GROLL. (Chemisch Weekblad 13. 255—57. 4/3. Delft.) SCHÖNFELD.

W. C. de Graaff und J. E. van der Zande, *Sojabohnenurease*. (Vgl. vorst. Ref.) Auf *Sojabohnen* können *harnstoffspaltende Bakterien* gefunden werden; diese müssen aber nicht immer anwesend sein. Ein wirklicher *Urobacillus*, z. B. *Urobacillus Pasteurii* ist auf *Sojabohnen* nicht gefunden worden. Die vollkommen sterilen Samen zeigen noch eine deutliche harnstoffspaltende Wrkg. Die Ggw. von *Urease* in *Sojabohnen* muß angenommen werden. (Chemisch Weekblad 13. 258—64. 4/3. Pharm. Lab. Univ. Leiden.) SCHÖNFELD.

A. J. Ultés, *Der Milchsaft von Tabernaemontana sphaerocarpa Bl.* (Vgl. Chemisch Weekblad 11. 456; C. 1914. II. 148.) Vf. hat die Zus. des Milchsaftes eines zur Familie der Apocyanaceae gehörenden, in Java wachsenden Baumes untersucht. D.²⁸ des Milchsaftes = 1,023; Konzentration der festen Stoffe: 39,2%. Das koagulierte Prod. enthielt (ber. auf Trockensubstanz): 92,7% Harz, 5,5% Eiweiß, 1,2% Asche, 0,6% Kautschuk (aus der Differenz). Der Eiweißgehalt des Koagulats ist von der Koagulationsmethode abhängig. In dem koagulierten Prod. wurde α - und β -*Amyrinacetat* nachgewiesen. (Chemisch Weekblad 13. 183—85. 12/2. Djember, Java.) SCHÖNFELD.

P. Q. Keegan, *Mitteilungen über Pflanzenchemie*. (Vgl. Vf., S. 218.) *Alliaria officinalis*. Die getrockneten Blätter geben an sd. Bzn. 2,7% Wachs, mit viel Carotin und wenig fettem Öl ab; der alkoh. Auszug enthielt Saponarin. Die Blätter enthielten ferner sehr wenig Zucker, Pentosane und Calciumoxalat und entwickelten beim Zerquetschen einen starken Geruch nach Allylsenföhl. Der Stengel enthielt viel Saccharose. Die Asche der oberirdischen Teile bestand aus 56,4% l. Salze, 3,1% SiO₂, 14,8% CaO, 3,5% MgO, 9,5% P₂O₅, 12,1% SO₃ u. 6,3% Cl, wenig Fe, Mn u. Carbonate. — *Vicia cracca*. Die getrockneten oberirdischen Teile enthielten 1,7% Carotin und Wachs, mit wenig oder keinen Glyceriden. Der alkoh. Auszug enthielt nur Spuren eines Flavons, etwas alkaloidartige Stoffe, ein Harz, wenig Saccharose und Citronensäure. Die Asche betrug 6,8% und enthielt 19% l. Salze, 2,2% SiO₂, 40,6% CaO, 3,8% MgO, 4% P₂O₅, 2,5% SO₃, 2,2% Cl, wenig Fe, Mn und l. Carbonate. Der Trockenrückstand enthielt etwa 27% Eiweißstoffe u. 20% Rohfaser. Die Samen enthielten etwa 30% Stärke, etwa 20% Eiweißstoffe, etwas Citronensäure, Saccharose, Galaktane, Pentosane, Pektinstoffe u. a. — *Menyanthes trifoliata*. Die getrockneten Blätter enthielten 1,5% Wachs mit viel Carotin und etwas Phytosterin. Die alkoh. und wss. Auszüge enthielten wenig eines Flavons, etwa 3% Kaffeeerbstoff und ein Kohlenhydrat; außerdem in geringer Menge ein Menyanthin genanntes amorphes Glucosid (Amaroid), das 28% Glucose enthält und sich in H₂SO₄ mit brauner bis roter Farbe löst. Im wss. Auszug wurde Protocatechusäure nachgewiesen. Die Asche der getrockneten Blätter betrug 8,6%, mit 38,9% l. Salze, 4,1% SiO₂, 20,2% CaO, 4,5% MgO, 7,1% P₂O₅, 6,8% SO₃, Spur Cl, viel l. Carbonate u. etwa 5% der Oxyde von Fe u. Mn. Das Rhizom enthält über 1% Kaffeeerbstoff, viel Inulin, Pektinstoffe, Pentosane, keine Stärke. — Ferner

wurden noch untersucht die wss. Auszüge der Blätter und Stengel verschiedener *Papaverarten*; so enthielt derjenige von *P. rhoeas* beträchtliche Mengen Nitrate, Schleimstoffe, Saccharose, wenig Kaffeegerbstoff und ein Alkaloid; von *P. orientale* ein Alkaloid, Nitrat und viel Saccharose und Flavyon, aber sehr wenig oder keinen Kaffeegerbstoff; von *P. somniferum* viel Nitrate u. Schleimstoffe, wenig Saccharose, etwas freie Glucose, erhebliche Mengen Flavyon u. etwa 2% Kaffeegerbstoff. Wegen *Meconopsis cambrica* verweist Vf. auf Chem. News 109. 145; C. 1914. I. 1588; der alkoh. Auszug gibt eine entscheidende Rk. auf Berberin, das ohne Zweifel die gelbe Färbung der Blüten dieser Pflanze verursacht. Die californische *Papaverart* (*Eschscholtzia*) verdankt ihre helle Färbung dem Carotin, sie enthält nur Spuren eines Alkaloids. (Chem. News 113. 85—87. 25/2. Patterdale, Westmoreland.)

RÜHLE.

G. André, *Über die Verdrängung der in den Blättern enthaltenen Stickstoff- und Mineralsubstanzen durch Wasser.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 429—41. 5.—20/12. 1915. — C. 1913. I. 634; 1914. II. 412.)

DÜSTERBEHN.

G. A. Russel, *Über die Weichharze im geschwefelten und ungeschwefelten Hopfen bei kalter und offener (warmer) Lagerung.* Verss. über die beim Lagern von Hopfen vor sich gehenden Veränderungen ergaben folgendes. Der Wassergehalt des geschwefelten und ungeschwefelten kalt gelagerten Hopfens nahm im ersten Jahre etwas zu u. blieb in der darauffolgenden Lagerzeit nahezu konstant. Der Wassergehalt des warm gelagerten Hopfens änderte sich von Jahr zu Jahr. Der Gehalt an Weichharzen nahm bei allen Proben in jedem Jahre ab, der Gehalt an Hartharzen nahm von Jahr zu Jahr zu und war am Ende des dritten Jahres bei allen Proben fast der gleiche. Schwefeln und k. Lagern verzögerten die Abnahme im Weichharzgehalt und steigerten die Zunahme an Hartharz. Auch der Gehalt an Gesamtharz wechselte bei allen Proben von Jahr zu Jahr. Farbe, Geruch und Geschmack der Weichharze sind von geringem Wert für die Bewertung des Hopfens. Die Säurezahl nahm im geschwefelten Hopfen beim Lagern ab, beim ungeschwefelten nahm sie zu. Ein Zusammenwirken von Schwefeln u. k. Lagerung hemmte die B. freier SS. sehr wirksam. Die Esterzahl stieg im allgemeinen bei allen Proben an. Das Schwefeln begünstigt die B. von Estern, namentlich in Verbindung mit warmer Lagerung. Milchsäurebildung und warme Lagerung verhindert die Esterbildung am weitgehendsten. Die Verseifungszahl stieg bei allen Proben an; am wenigsten veränderte sich der ungeschwefelte Hopfen, am allerwenigsten der warm gelagerte. Die Jodzahl nahm hier im allgemeinen zu. Schwefeln und Warmlagerung scheint die Jodzahl zu steigern. Der geschwefelte, warmgelagerte Hopfen zeigte die geringste Veränderung in den Konstanten der Weichharze. Die Bestandteile der Weichharze erleiden beim Lagern eine Umlagerung; diese ist am deutlichsten während des ersten Jahres. (Webschr. f. Brauerei 33. 25—28. 22/1. 35—37. 29/1. 43—45. 5/2.)

SCHÖNFELD.

H. Frerking, *Über die Giftwirkung der Lithiumsalze auf Pflanzen.* Li wirkt nur auf Ca-bedürftige Pflanzen als Gift, auf die Ca-freien niedersten Algen und Pilze wirkt es nicht giftig. Die Giftwrkg. des Li ist stärker, als die des Mg. Während die Mg-Wrkg. durch Ca-Salze aufgehoben werden kann, wird die Giftwrkg. der Li-Salze durch Ca-Salze nur verzögert und nicht aufgehoben. (Flora oder Allgem. Botanische Ztg. [N. F.] 8. 1915. 449—53. Sep. v. Vf. Biochem. Abt. Botan. Inst. München.)

SCHÖNFELD.

George P. Denny und George R. Minot, *Die Koagulation des Blutes in der Brusthöhle.* In Bestätigung vorliegender Angaben fand sich, daß kleine Blutmengen,

langsam in die Brusthöhle eingeführt, während tiefe künstliche Atmung stattfindet, fl. bleiben; immerhin fanden sich stets auch dabei kleine Gerinnsel, deren Umfang von der Menge des Blutes und der Schnelligkeit der Injektion abhängt. Der fl. Teil kann nur durch Zusatz von Fibrinogen zur Gerinnung gebracht werden, nicht durch Thrombin, Ca und Thromboplastin. In diesem Blute fehlt also das Fibrinogen. Reine Fibrinogenlsg. wird in der Brusthöhle nicht verändert, gerinnt sogar danach schneller, als Kontrolllsg., mit geeigneten Zusätzen von Thrombin. Werden aber kleine Mengen Thrombin und Fibrinogen zusammen langsam injiziert, so bleibt die Lsg. fl., und verschwindet das Fibrinogen. Demnach muß in der Brusthöhle eine Gerinnung stattgefunden haben, was auch für das Blut gelten dürfte, das offenbar in der Brusthöhle defibriniert wird. (Amer. Journ. Physiol. 39. 455—58. 1/2. 1916. [18/12. 1915.] Boston. Mass. Physiolog. Lab. der JOHNS HOPKINS Medical School.)

SPIEGEL.

Percival Hartley, *Der freie Aminostickstoff verschiedener Proteine des Rinder- und Pferdeserums.* (Vergl. S. 1158.) VAN SLYKE und BIRCHARD (Journ. of Biol. Chem. 16. 539; C. 1914. I. 1192) hatten die Vermutung aufgestellt, daß alles nach der VAN SLYKESchen Methode nachweisbare freie Amino-N praktisch von dem Gehalt an Lysin herrührt, und daß es nur die ω -NH₂-Gruppe ist, die mit der salpetrigen Säure reagiert. Vf. vergleicht daher den freien Amino-N mit dem nach anderen Methoden bestimmten halben Lysin-N in den von ihm l. c. untersuchten Eiweißkörpern des Rinder- und Pferdeserums und gibt folgende Tabelle:

Protein	Freier Amino-N	1/2 Lysin-N
Albumin (Rind)	8,7	8,15
Totalglobulin (Rind)	4,2	4,5
Albumin (Pferd)	8,0	7,95
Totalglobulin (Pferd)	5,6	5,40
Pseudoglobulin (Pferd).	4,6	4,9
Euglobulin I. (Pferd)	5,8	4,97
Euglobulin II. (Pferd)	5,2	5,05
Totales Eiweiß (Pferd).	6,2	6,40

Die Resultate sprechen also für die VAN SLYKESche Annahme, denn mit einer Ausnahme (Euglobulin I vom Pferd) stimmen die Zahlen gut überein. (Biochem. Journ. 9. 269—71. Juni [11/5.] 1915. LISTER Institute of Preventive Medicine.)

FRANCK.

Otto Rosenheim und Hugh Maclean, *Lignocerinsäure aus „Carnaubon“.* Vf. stellten aus Rinder- u. Pferdenieren das „Carnaubon“ dar (DUNHAM u. JACOBSON, Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 302; C. 1910. I. 845) und unterwarfen es der Alkoholyse. Dabei ergab sich, daß die S. C₂₄H₄₈O₃ nicht Carnaubasäure, sondern *Lignocerinsäure* war. Palmitin- und Stearinsäure waren gleichfalls nicht nachweisbar, dagegen fanden sie die aus dem Phrenosin bekannte Oxyssäure C₂₅H₅₀O₃, die *Phrenosinsäure*. Als basischen Bestandteil wurde neben dem von den früheren Bearbeitern gefundenen *Cholin* noch *Sphingosin* isoliert. Es erscheint daher nicht berechtigt, für die aus den Nieren durch Extraktion mit A. darstellbare Lipoidmischung den Namen „Carnaubon“ beizubehalten.

Experimentelles: *Lignocerinsäure*, C₂₄H₄₈O₃, F. 81°, E.: 74,2—73,5°, seidenweiße Krystalle aus Aceton + Petroläther, *Lignocerinsäureäthylester*: F. 56°, E. 54°, Pb-Salz: F. 117°. — *Phrenosinsäure*: F. 93—94°, *Acetylphrenosinsäure*: F. 64 bis 65°. — *Sphingosin*: F. 243—244° unter Aufschäumen, rosettenförmige Nadeln

aus A. (Biochem. Journ. 9. 103—9. März. [8/2.] 1915. King's College and St. THOMAS' Hospital. London.) FRANCK.

Harold Ward Dudley und Herbert Ernest Woodman, *Die Spezifität der Caseinogene. Eine vergleichende Untersuchung über die Caseinogene der Kuh und des Schafes.* Um zu prüfen, ob die Caseine aus Schaf- u. Kuhmilch von chemisch gleicher Struktur sind, wenden Vf. die DAKINSche Methode der „alkalischen Racemisierung“ auf beide Caseine an (vergl. DAKIN, Journ. of Biol. Chem. 13. 357; C. 1913. I. 816). Die Hydrolyse der racemisierten Caseine ergab für die optischen Eigenschaften der Aminosäuren folgende Unterschiede:

	Kuhmilchcasein	Schafmilchcasein
Alanin	inaktiv (und d?)	inaktiv (und d?)
Valin	d und inaktiv	d und inaktiv
Leucin	l und inaktiv	l und inaktiv
Tyrosin	inaktiv	l
Phenylalanin	„	inaktiv
Prolin.	l	l
Asparaginsäure	inaktiv	inaktiv
Glutaminsäure.	„	inaktiv und d
Arginin	„	„ „ „
Histidin	„	„ „ „
Lysin	„	d „ „

Es zeigt also die Mehrzahl der Aminosäuren aus beiden Caseinen gleiches optisches Verhalten, nur beim Tyrosin und Lysin finden sich Unterschiede. Vf. neigen auf Grund ihrer Verss. zu der Ansicht, daß jedes Säugetier sein spezifisches Casein aufbaut, u. daß daher die Caseine eine Klasse ähnlicher Eiweißkörper bilden. (Biochem. Journ. 9. 97—102. März [7/2.] 1915. University of Leeds.) FRANCK.

Nobuyoshi Umeda, *Über inaktive Lipase und die Natur ihres Koenzyms.* O. ROSENHEIM (Journ. of Physiol. 40. Proc. XIV (1910)) hatte gezeigt, daß aktive Glycerinextrakte von Schweinepankreaslipase durch Filtration in ein thermolabiles, inaktives Enzym und ein thermostabiles Koenzym getrennt werden können. Die inaktive Lipase konnte als ein trockenes Pulver erhalten werden, das frei von eiweiß- oder stärkeabbauenden Enzymen, Elektrolyten, Fetten und Lipoiden war. Die vorliegende Unters. wurde unternommen, um den aktivierenden Einfluß der anorgan. Bestandteile der Coenzymlg. festzustellen. Dabei ergab sich, daß Phosphate die wirksamsten aktivierenden, anorgan. Bestandteile des Koenzymextraktes sind. Eine annähernd ebenso wirksame Lsg. erhält man, wenn man das koenzymhaltige Filtrat verdampft, verascht und die Asche mit Salzsäure wieder aufnimmt. Durch Fällung mit Alkohol erhält man einen alkohollöslichen Anteil, der für sich auch noch aktiviert, allerdings schwächer, und der auch nach dem Veraschen und Wiederauflösen sein Aktivierungsvermögen zum größten Teil verliert. Dies spricht dafür, daß auch organische, wahrscheinlich phosphorhaltige Körper für die Aktivierung in Betracht kommen. Es werden noch Zahlen für einen geringen aktivierenden Einfluß von Ca-Phosphat und Natriumchlorid beigebracht. (Biochem. Journ. 9. 36 bis 52. März [29/1.] 1915. King's College. London.) FRANCK.

Kwanji Tsuji, *Über die Auxolipase des Serums.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Vf. wollte feststellen, ob die im Serum enthaltene, schon von POTTEVIN (C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 767; C. 1903. I. 948) beobachtete lipaseaktivierende Substanz im Zusammenhang steht mit dem Koenzym des Glycerinextraktes aus Pankreas. Vf.

nennt diese im Serum enthaltene Subst. „Auxolipase“. Ebenso sollten die Beziehungen der Auxolipase zum Antitrypsin untersucht werden. Der aktivierende Einfluß der Serumauxolipase, für die Rinderserum benutzt wurde, ist unter geeigneten Bedingungen größer, als der des Koenzyms. Die Auxolipase im Serum wird weder durch Fäulnis, noch durch Erhitzen bis 100° zerstört, sondern eher in ihrer Wrkg. erhöht. Sie wird durch Ausfällen der Serumproteine mitgerissen, dialysiert nicht und verdankt im Gegensatz zum Koenzym ihre aktivierenden Eigenschaften nicht anorganischen Bestandteilen. Serumaseche ist fast unwirksam. Die Auxolipase ist also thermostabil, unl. in A. und Ä., dagegen spricht ihr Verhalten bei der Proteinausfällung und der Dialyse für ihre kolloidale Natur. Daraus folgt, daß sie nicht mit dem Koenzym identisch ist. Eine Beziehung zwischen ihr und dem Antitrypsin konnte nicht nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 9. 53—65. März [29/1.] 1915. King's College. London.)

FRANCK.

Aage Christian Thaysen, *Untersuchungen über die durch einige Sera hervorgerufene Hemmung der Koagulationskraft von Lab.* Der hemmende Einfluß von normalem Pferdeserum auf das Gerinnungsvermögen von Lab beruht nicht, wie KORSCHUN (Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 141; C. 1902. II. 1138) annahm, auf zwei Hemmungskörpern, dem sogenannten wahren Antikörper und dem Pseudoantilab. Vielmehr zeigt Vf., daß der Hemmungseffekt von der [H⁺]-Konzentration abhängt. Normales Kaninchenserum zeigt dieselben Eigenschaften. Der Hemmungseffekt eines Labantiserums, dargestellt durch Immunisierung von Kaninchen durch Lab, kann ebenfalls kaum der Ggw. eines wahren Antikörpers zugeschrieben werden, da es dieselben Merkmale eines normalen Pferdeserums zeigt. (Biochem. Journ. 9. 110—31. März [15/2.] 1915. LISTER Institute. London.)

FRANCK.

Costantino Gorini, *Neuere Untersuchungen über die proteolytische Aktivität von Milchsäurefermenten. I. Der Einfluß der Temperatur.* Die mit 2 Milchsäurefermenten, eine bacillaren und kokkenartigen Form, angestellten Verss. ergaben, daß bei niederen Temp. Casein in reichlichem Maße gespalten wird. Bei erhöhten Temp. erleidet die proteolytische Aktivität eine Hemmung, während die Milchsäuregärung des Milchzuckers eintritt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 369—76. 5/11. [21/9.] 1915. Mailand. Bakteriolog. Lab. d. Landw. Hochschule.)

GRIMME.

Constantino Gorini, *Neuere Untersuchungen über die proteolytische Kraft von Milchsäurefermenten. II. Der Einfluß des Nährbodens.* (I. Mitteilung: vgl. das vorstehende Ref.) Saure Nährböden verhindern die proteolytische Wrkg. von Milchsäurefermenten, so daß z. B. bei Entw. mit Einsetzen der Milchsäuregärung die proteolytische Kraft aussetzt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 470—75. 7/12. [25/10.] 1915. Mailand. Bakteriolog. Lab. d. Landwirtsch. Hochschule.)

GRIMME.

S. Baglioni, *Untersuchungen über die Wirkungen der Maisernährung. VII. Nährwert von Getreidemehl, Mais und Hühnerrei bei weißen Ratten.* (VI. Mitteilung vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22. II. 721; C. 1914. I. 1000.) Die Verss. lassen folgende Schlüsse zu: Sowohl Getreidemehl, wie Mais und Ovoalbumin bewirken nicht nur eine Innehaltung des N-Gleichgewichts, sondern bedingen oftmals eine N-Steigerung. Der N wird aber nicht vollständig auf Protein verarbeitet, sondern wird zum großen Teil durch die Nieren abgeschieden. Das Körpergewicht ging bei reiner Maisernährung erheblich zurück, bei Getreideernährung weniger, bei Ovoalbuminernährung erlitt es eine Steigerung. Es ergibt sich aus allen Verss. eine Minderwertigkeit des Zeins, resp. Gliadins gegenüber Ovoalbumin betreffs des Nährwertes. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1158—63. 24/6. 1915. Rom. Physiolog. Inst.)

GRIMME.

S. Baglioni, *Untersuchungen über die Wirkungen der Maisernährung. VIII. Über einige Veränderungen der Lebensbedingungen von Meerschweinchen, welche ausschließlich mit Mais, Getreide oder Gras ernährt wurden.* (VII. Mitteilung vgl. das vorst. Ref.) Die Verss. ergaben, daß Meerschweinchen, welche reine Herbivoren sind, beim Übergang zur reinen Maisernährung bald an Maidismus eingingen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 213—20. 2/9. 1915. Rom. Physiolog. Lab.)

GRIMME.

S. Baglioni, *Untersuchungen über die Wirkungen der Maisernährung. IX. Beitrag zur Kenntnis der Art und der Ursachen des experimentellen Maidismus von Meerschweinchen.* (VIII. Mitteilung vgl. das vorst. Ref.) Vf. folgert aus seinen Verss. über das baldige Eingehen der Versuchstiere an Maidismus (Skorbut), daß bei der einseitigen Maisernährung weniger ein Mangel an zurzeit noch unbekanntem Nährstoffen, als vielmehr die chemischen Eigenschaften des Futters als Todesursache in Frage kommen. Im Gegensatz zu Krauternährung enthält das Futter beträchtlich weniger W., ist bedeutend weniger voluminös, der geringe Gehalt an Rohfaser wirkt erschwerend auf die Kotabsonderung, die Urinmenge geht stark zurück, wobei der Harn in vielen Fällen seine Rk. ändert, schließlich finden so tiefgehende innere Veränderungen statt, daß das Tier an Acidose zugrunde geht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 254—59. 16/9. [3/8.] 1915. Rom. Physiolog. Lab.)

GRIMME.

Wilhelm Stepp, *Die Lipoide als unentbehrliche Bestandteile der Nahrung* (vgl. S. 1089). Die früher beschriebenen Ernährungsverss. wurden fortgesetzt. Weiße Mäuse dienten als Versuchstiere. Zugabe von Lipoidfraktionen aus Eigelb zu alkoholextrahierten Hundekuchen, und zwar Acetonextrakt aus Eigelb, hat eine lebenverlängernde Wrkg.; noch wirksamer war der Zusatz einer Kombination von primärem Aceton- mit sekundärem Alkoholextrakt. Diente als Futtergrundlage extrahiertes Milchprotamol, so wurde die Nährleistung durch Acetonextrakt aus Eigelb nicht erhöht, während prim. Aceton- und sekund. Alkoholextrakt günstige Wrkg. ergab. Zugabe von Ätherextrakt aus Eigelb hat keine Wrkg. Durch Zugabe von einem Gemenge von reinen Lipoiden (Lecithin, Kephalin, Cerebron, Cholesterin) und einem Vitaminpräparat (Orypan) gelang es, einige Tiere am Leben zu erhalten. Lipoide, sowie Vitaminpräparat für sich allein sind nicht in diesem Sinne wirksam. Lipoide gehören daher zu den lebenswichtigen Stoffen, deren Fehlen in der Nahrung mit dem Leben unvereinbar ist. Verss. mit abwechselnder Darreichung von ausreichender und lipoidfreier Nahrung zeigten, daß lipoidfreies Futter jedenfalls als Energiespender vom Körper verwertet werden kann. Parenteral zugeführte Lipoide vermögen den Mangel an Lipoiden in der Nahrung nicht auszugleichen. Hier unterscheidet sich die Beriberi von der Störung bei lipoidfreier Nahrung grundsätzlich, da der Beriberischutzstoff auch bei parenteraler Zufuhr wirksam ist. (Ztschr. f. Biologie 66. 365—86. 22/3. 1916. [16/12. 1915]. Medizin. Klinik. Gießen.)

PFLÜCKE.

William Mac Adam, *Die Beziehung zwischen Kreatinurie und den Schwankungen im Blutzuckergehalt.* Die Verss. sollten feststellen, ob das von UNDERHILL (Journ. of Biol. Chem. 10. 159. 270; C. 1911. II. 1702. 1950) beobachtete ungleichmäßige Verhalten von Kaninchen nach Hydrazininjektion in bezug auf die Hypoglykämie von der injizierten Dosis abhängt, und ob ein Zusammenhang mit dem gleichzeitigen Vorkommen von Kreatin im Harn besteht. Es ergab sich, daß, wenn bei Hydrazininjektion an Kaninchen keine Änderung des Blutzuckerspiegels eintritt, auch keine Kreatinurie auftritt. Dagegen sind Hypoglykämie und Ausscheidung von Kreatin verknüpft. Diese Kreatinurie hängt nicht von Hunger an sich ab, denn in zwei

Hungerexperimenten war die Ausscheidung von Kreatin mit einem erhöhten Blutzuckergehalt verbunden. Die Kreatinurie scheint schon bei den geringsten Störungen des Gleichgewichts des Kohlenhydratstoffwechsels aufzutreten und eine der frühesten und empfindlichsten Symptome dafür zu sein. (Biochem. Ztschr. 9. 229 bis 239. Juni [23/4.] 1915. University of Glasgow.) FRANCK.

William H. Spencer, George P. Meyer, Martin E. Rehfuß und Philip B. Hawk, *Gastro-Intestinalstudien. XII. Direkter Beweis für die Wiederausströmung aus dem Duodenum und ihr Einfluß auf die Chemie und Funktion des normalen menschlichen Magens.* (VIII. vgl. SPENCER, Journ. of Biol. Chem. 21. 165; C. 1915. II. 726; IX—XI nicht referiert, da rein physiologisch.) Im Laufe der eingehenden Untersuchungen über die Magentätigkeit war wiederholt beobachtet worden, daß Proben der in den Magen eingeführten Objekte noch goldgelb, dunkelolive oder blaugrün gefärbt waren und dann stets am Lichte nach 1 Stde. tiefgrün wurden und die Oxydationsproben für Gallenfarbstoff gaben. Wie dieser dürfte auch das im n. Menschenmagen fast stets anwesende tryptische Enzym durch Rückströmung aus dem Duodenum dahin gelangt sein; es ist sehr widerstandsfähig gegen die Wrkg. von S. und Pepsin, im allgemeinen reichlich bei geringer Acidität oder alkal. Rk., in geringerer Menge bei hoher Acidität vorhanden, und ein hoher Gehalt geht gewöhnlich mit dem erwähnten Farbenwechsel einher. — NaHCO_3 in 5 $\%$ ig. Lsg. wird im Magen zurückgehalten, bis durch die abgeschiedene HCl die Alkalität so weit abgestumpft ist, daß sie das Duodenum nicht mehr reizt; dabei zeigt sich ein hoher Trypsingehalt, der Antiperistaltik des Duodenums als Folge eines Reizes vermuten läßt. In 1 $\%$ ig. Lsg. beschleunigt NaHCO_3 die Entleerung des Magens, entweder durch Steigerung der Beweglichkeit oder durch Öffnung des Pylorus. Die Magensekretion wird durch seine Lsgg. nicht gehemmt, in einigen Fällen sogar anscheinend direkt angeregt. — Freie HCl scheint für die Öffnung des Pylorus nicht erforderlich, da Entleerung des Magens zuweilen erfolgt, wenn sein Inhalt noch alkal. ist. Auf Einführung von 0,5 $\%$ ig. HCl folgt ein schleuniger Abfall der Acidität auf etwa 0,2 $\%$ mit gleichzeitiger Steigerung des Trypsinwertes; dann wird die S. aus dem Magen entleert. — Die Rückströmung aus dem Duodenum erscheint als ein neuer Fall von Schutzvorrichtungen. Eine Arbeit von ZATZEFF (Russkij Vrach 14. Nr. 29), die ähnliche Beobachtungen enthält, kam erst nach Abschluß der Arbeit zur Kenntnis der Vff. (Amer. Journ. Physiol. 39. 459—79. 1/2. 1916. [3/1. 1916. April 1915.]) JEFFERSON Medical College. Department of Physiological Chemistry. SPIEGEL.

Percy Edward Lander, *Über den Cholesteringehalt der Gewebe von wachsenden Ratten unter verschiedenen Ernährungsbedingungen.* Die Ratten, die gerade anfangen, selbst zu fressen, enthielten in ihrem Körper eine durchschnittliche Menge von 0,0359 g (Reihe 1 der Ratten) und 0,038 g (Reihe 2) Cholesterin, der Prozentgehalt betrug 0,1467%. Nach einer dreiwöchentlichen Ernährung mit Brot und Hafermehl stieg die absolute Menge Cholesterin pro Ratte auf 0,071 g, der Prozentgehalt auf 0,2. Werden die Ratten mit einer rein synthetischen Nahrung (HAMMARSTENS reines Casein, Kartoffelstärke, Rohrzucker, Schweinefett frei von Cholesterin, Ca- und Mg-Phosphate, KCl, NaCl (vgl. HOPKINS, Journ. of Physiol. 44. 425; C. 1912. II. 1570) ernährt, so wachsen sie nicht, und es tritt weder Verlust, noch Steigerung ihres Cholesteringehaltes ein. Der Ersatz der Hälfte des reinen Caseins in der synthetischen Nahrung durch cholesterinfreies Protein aus Rindertestikeln, zusammen mit Lecithin, verursacht weder eine Wachstumsförderung, noch eine Vermehrung des Colesterins. Werden Ratten dagegen mit der angegebenen synthetischen Nahrung unter Zugabe von 20 ccm Milch pro die gefüttert, so nehmen sie

in 23 Tagen um 66% an Körpergewicht zu. Der Cholesteringehalt der Milch wird begierig vom Organismus herausgenommen und aufgespeichert, und die im Körper vorgefundene Menge geht auf Rechnung des Cholesterins der Milch. Anzeichen einer Synthese bestehen nicht. Wenn nur 10 ccm Milch, aber mit 2% Cholesterin gegeben wurden, so war das Wachstum während der gleichen Periode geringer, ungefähr ein Zehntel des Cholesterins wurde aufgespeichert, der totale Gehalt der Ratte betrug 0,1340 g, der Prozentgehalt 0,5236. Die Zugabe von Cholesterin oder Cholesterinestern zu einer synthetischen Nahrung, zusammen mit Lecithin und Lemco, brachte kein normales Wachstum hervor. Nach 15 bis 16 Tagen hatte das Durchschnittsgewicht der mit Cholesterin gefütterten Ratten leicht abgenommen, resp. der mit Cholesterinestern gefütterten hatte weniger als 1 g zugenommen. In allen diesen Verss. speicherten die Ratten ungefähr $\frac{1}{10}$ des genommenen Cholesterins auf. Bei einer Ernährung mit unvollkommen mit Ä. extrahiertem Brot und Hafermehl, unter Zugabe von 2% Cholesterin, tritt geringes Wachstum ein, und die totale Menge des Cholesterins in der Ratte war dreimal größer als bei Reihe 1. Eine rein synthetische Nahrung ist also nicht imstande, den Wachstumsprozeß bei jungen Ratten zu fördern, d. h. sie hungern bei einer solchen Nahrung aus, und weder Cholesterin, noch Cholesterinester, noch Lecithin vermögen diesen Mangel zu decken. Immerhin zeigen mit Zugabe von Lemco gefütterte Ratten keine Neigung, die toten Genossen anzuknabbern. Der lebende Organismus scheint die Fähigkeit, Cholesterin zu bilden, nicht zu besitzen, aber diese Substanz wird sorgfältig aus der Nahrung herausgeholt und aufgespeichert, wenn sie im Futter in kleinen Mengen vorhanden ist. Bei größeren Mengen wird nur ein kleiner Teil aufgespeichert. (Biochem. Journ. 9. 78—96. März 1915. [1/12. 1914.] University of London.)

FRANCK.

Irene Howat, *Die Wirkung von Nicotin auf die Reflexfähigkeit einiger Hautempfindungsorgane beim Frosche*. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Verss. von HYDE, SPRAY und HOWAT mit A. (Amer. Journ. Physiol. 31. 309; C. 1913. I. 1215.) Das Nicotin wurde, in destilliertem W. gelöst, in den Rückenlymphsack gespritzt. Es ergab sich, daß gewisse Flecke der Froshhaut nicht nur in der Erregbarkeit und Reflexwirkung, sondern auch in der Empfänglichkeit für den Einfluß des Nicotins sich voneinander unterscheiden, und daß die Hautreflexe durch viel geringere Mengen des Alkaloids beeinflußt werden, als die höheren. Kleine Dosen verursachen Verminderung oder Verlust des Reflexes, fibrilläre Zuckungen, forcierte Atmung und leichte Pupillenverengung; diese Wrkg. tritt sehr schnell auf und dauert, je nach der Dosis, $\frac{1}{2}$ Stde. bis 3—4 Stdn. Große Dosen verursachen völligen Verlust der Hautreflexe und der Muskelspannung, behinderte, dann unregelmäßige Atmung, Pupillenverengung, Verlust auch der Wende-, kompensatorischen und Gleichgewichtsreflexe, Starrkrampf oder Versteifung der Vordersehenkel mit folgender Erschlaffung. — Nach nur einer schwachen Dosis trat gesteigerte Erregbarkeit gewöhnlich nicht als Nachwirkung ein. — Fortgesetzte, allmählich gesteigerte Mengen Nicotin erzeugen Toleranz, so daß die Wrkg. nachläßt; die Reflexerregbarkeit wird durch die fortgesetzte Anwendung gesteigert; außerdem tritt Gewichtsabnahme und Entfärbung der Haut ein. Die Wrkkg. auf Atmung und Pupille erleiden bei der Gewöhnung nur bezgl. der Dauer eine Veränderung. Die toxische Dosis, bei n. Fröschen 6 bis 27 minims der 1%ig. Lsg. für 10 g, scheint bei den gewöhnten Tieren sich zu erniedrigen; in dieser Beziehung wirkt Nicotin also cumulativ. (Amer. Journ. Physiol. 39. 447—54. 1/2. 1916. [18/12. 1915.] University of Kansas. Physiolog. Lab.)

SPIEGEL.

Hugh Mc Guigan und E. L. Ross, *Leberkreislauf in Beziehung zur Glykämie*. Vff. haben die Peptonhypoglykämie auf Veränderungen im Portal- und Leberkreis-

lauf gedeutet (Journ. of Biol. Chem. 22. 417; C. 1915. II. 1201) und hielten es deshalb für angebracht, die Kenntnis von dessen Beziehungen zur Glykämie zu erweitern. Unterbindung der Portalvene steigerte die Glykämie, die der Leberarterie allein oder gleichzeitig mit jener nicht, ebensowenig Hypervenosität der Leber, wohl aber Hyperarterialität. (Amer. Journ. Physiol. 39. 480—90. 1/2. 1916. [30/12. 1915.] Northwestern University Medical School. Department of Pharmacology.) SPIEGEL.

Edgard Zunz, *Neue Untersuchungen über die Verdauung der Proteine des gekochten Fleisches beim Hunde.* (Zweite Mitteilung.) In der ersten Mitteilung (Int. Beiträge Pathol. Therap. Ernährungstörungen 5. Heft 3) hatte Vf. die Zentrifugierung angewandt, um beim Hunde die Proteine und verschiedenen Abbauprodukte von gekochtem Pferdefleisch im Magen und Darm zu trennen. Es war die Verteilung des N auf das noch unangegriffene Protein, das Acidalbumin, die Proteosen und die anderen albuminoiden Substanzen bestimmt worden, einmal nach der alten Methode der Filtration und dann mit Hilfe der Zentrifuge. Es wurden bei der Zentrifugierung beim Pferdefleisch etwas mehr Acidalbumin u. Proteosen gefunden als nach der Titrationsmethode, was wohl auf einer Weiterverdauung dieser Körper während der Aufarbeitung nach der alten Methode beruht. Vf. unternimmt nun in der zweiten Mitteilung dieselbe Unters. für gekochtes Rindfleisch. Hierbei wurde gefunden, daß der Hundemagen nach der Aufnahme von gekochtem Rindfleisch etwas mehr unkoagulierbaren N in Form von Proteosen, etwas weniger in Form von Acidalbumin, Peptonen und abiuretischen Körpern enthält, wenn man die Bestat. mit sukzessiver Zentrifugierung ausführt, als wenn man filtriert. Die Zahlen für unkoagulierte N im Dünndarm sind nach beiden Methoden gleich: nur Spuren von Acidalbumin, weniger als ein Fünftel Proteosen, mehr als vier Fünftel Peptone u. abiuretische Verbb. Auf die einzelnen Verteilungsunterschiede der Abbauprodukte beim Pferde- und Rindfleisch auf Magen und Dünndarm kann hier nicht eingegangen werden. Es besteht keine klare zeitliche Beziehung zwischen der Aufnahme des gekochten Rindfleisches und der Verteilung des unkoagulierbaren N auf die verschiedenen Proteinderivate, nach dem Gehalt an Ammoniak-N und aliphatischem Amino-N der verschiedenen Darmkanalteile. Auch bezüglich der Verteilung der beiden letzteren N-Produkte auf Magen und Darm muß auf das Original verwiesen werden. (Biochem. Journ. 9. 17—35. März 26/1. 1915. Institut Thérapeutique de l'Université de Bruxelles.) FRANCK.

Ernest William Henderson Cruickshank, *Die Verdauung und Absorption von Eiweiß und Fett bei normalen und pankreaslosen Tieren.* Bei normalen Hunden beträgt die N-Ausnutzung bei einer hohen Eiweißverfütterung zwischen 95—96,5%, während sie bei einer geringen Eiweißverfütterung 88% beträgt. Die Fettausnutzung bei hoher Fettgabe beträgt 97—98,9%, bei niedrigerer Darreichung 87,1%. Bei partiell pankreatektomierten Hunden ist nur ein sehr geringer Unterschied in der Assimilationsfähigkeit, gleichgültig, ob ein Stück der Drüse in das Zwergfell transplantiert wird oder in situ gelassen wird, aber die Zugabe von Pankreas zur Nahrung übt in beiden Fällen einen sehr günstigen Einfluß aus. Ausnutzungszahlen:

Teil der Drüse transplantiert	N = 93—95,4 %	} mit Pankreaszugabe
	Fett = 80—87,4 %	
Teil der Drüse in situ	N = 86—93,27 %	
	Fett = 76—88 %	
ohne Pankreas	N = 79,86 %	
	Fett = 72,12 %	

Totale Pankreasextirpation führt zu einem leichten und schweren Diabetes, der gewöhnlich nach 8—10 Tagen letal endet. Der Diabetes wird gelindert durch Ausführung der Operation in zwei Teilen, wobei man zuerst nur partiell extirpiert. Die Zugabe der Drüse zur Nahrung erweist sich in beiden Stadien als vorteilhaft. Die direkte totale Extirpation ohne Zugabe von Pankreas zur Nahrung ruft schwere Störungen der Verdauung und Absorption hervor, indem 22% des N u. 67,4% des Fettes der Ausnutzung entgehen. Die Zugabe von Pankreas wirkt günstig, da die Ausnutzung für N auf 92% u. die für Fett auf 70—88% steigt. (Biochem. Journ. 9. 138—55. März. [18/2.] 1915. University College. London.) FRANCK.

Hans Fischer und G. A. v. Kemnitz, *Über die Einwirkung einiger Porphyrine auf Paramaecien.* (Vgl. S. 1070.) Bei einer vergleichenden Unters. der Porphyrine bezüglich ihrer sensibilisierenden Wrkg. auf Paramaecien ergab sich, daß *Urinporphyrin* und *Kotporphyrin* keinerlei, *Mesoporphyrin* stärkere Wrkg. als *Hämatoporphyrin* ausübt. Das komplexe Eisensalz des freien Urinporphyrins, sowie das komplexe Kupfersalz des Mesoporphyrins hatten keine deutlich erkennbare Wrkg. Außerdem wurde beobachtet, daß das *Kotporphyrin* bedeutend lichtempfindlicher als das *Urinporphyrin* ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 96. 309—13. 15/1. [6/12. 1915.] Physiol. Inst. der Univ. München.) PFLÜCKE.

B. Wasicky, *Über die Wirkungsstärke der Digitalis ambigua Murr.* Die biologische Wertbest. der genannten Droge nach dem Einstundenverf. von HALE ergab die Gleichwertigkeit der Blätter mit denjenigen von *Digitalis purpurea* L. (Pharm. Post 49. 297—98. 8/4. Wien. Pharmakog. Inst. d. Univ.) DÜSTEREHN.

Ugo Lombroso und Camillo Artom, *Über die Veränderung von Aminosäuren im Organismus. VII. Einwirkung des Lebergewebes auf Aminosäuren, welche mit dem Blute kreisen.* (VI. Mitteilung vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 863; C. 1915. II. 355.) Aminosäuren, welche im Blute kreisen, erleiden in der isolierten Hundeleber mit Ausnahme von Leucin stets eine merkbare Abnahme. Die Abnahme geht nicht Hand in Hand mit einer Anreicherung in der Leber. Läßt man Blut allein in der Leber kreisen, so steigt sein Gehalt an Aminosäuren. In allen Fällen macht sich eine NH_3 -Zunahme sowohl im Blut, wie im durchströmten Organ bemerkbar, desgleichen der Acetonverbb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1166—72. 24/6. 1915.) GRIMME.

Ugo Lombroso und Corrado Luchetti, *Über die Veränderung von Aminosäuren im Organismus. VIII. Einwirkung des Lebergewebes auf Aminosäuren, welche mit Ringers Lösung kreisen.* (VII. Mitteilung vgl. das vorst. Ref.) Mit Ringerlsg. kreisende Aminosäuren erfahren in der Leber eine merkbare Abnahme, am meisten Asparagin, am wenigsten Leucin. In allen Fällen steigt der NH_3 -Gehalt sowohl in der Lsg., wie im Gewebe. Aus der isolierten Hundeleber geht in aminosäurefreie Ringerlsg. beim Kreisen eine gewisse Menge Aminosäure über. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1253—58. 10/7. 1915.) GRIMME.

Ugo Lombroso, *Über die Veränderung von Aminosäuren im Organismus. IX.* (VIII. Mitteilung vgl. das vorst. Ref.) Zusammenfassende Besprechung aller diesbezüglichen Arbeiten des Vfs. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 401—8. 24/11. 1915. Rom. Physiolog. Lab. d. Univ.) GRIMME.

Azzo Azzi, *Über den Wert der Verbindungen von Aminosäuren mit Formaldehyd für den Stickstoffersatz der Tiere.* Die Verss. des Vfs. bezweckten die Klärung der

Frage, ob mit Formaldehyd kondensierte Abbauprod. des Eiweißes (Aminosäuren) vom tierischen Organismus so verarbeitet werden, daß sie die Beibehaltung des Stickstoffgleichgewichts gewährleisten. Als Versuchstiere dienten Hühner und Hunde, als Stickstoffnahrung das Gemisch von Aminosäuren, welches bei der Hydrolyse von Hühnereiweiß resultiert und mit Formaldehyd kondensiert war. Es ergab sich, daß die Verb. im Verdauungstraktus leicht resorbiert werden, daß nach dem Genusse in auffallenderweise bei Hühnern der Harnsäurestickstoff, bei Hunden der Harnstoffammoniakstickstoff steigt, und daß bei Hunden das Verhältnis Harnstoffammoniakstickstoff: Gesamtstickstoff in normalen Grenzen bleibt, während das Verhältnis Harnsäurestickstoff: Gesamtstickstoff bei Hühnern unter die Norm sinkt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1125—29. 24/6. [11/5.] 1915. Neapel. Allg. patholog. Inst. der Univ.) GRIMME.

Gaetano Cicconardi, *Über die Bildung von Hippursäure aus der Verbindung von Glykokoll mit Formaldehyd.* (Vgl. das vorstehende Referat.) Als Versuchstiere dienten Hunde. Das Glykokollformaldehydkondensationsprod. wurde hergestellt durch 5tägiges Erwärmen von 20 g Glykokoll, gel. in 200 g W., mit 100 cem 40%ig. Formalin bei 60°, Abblasen des nicht gebundenen HCOH aus der tiefgelben, leicht grünlich fluoreszierenden Reaktionsflüssigkeit und Eindampfen im Vakuum. Sie stellt eine in W. sl. harzige M. dar. Die Verss. ergaben, daß Hunde bei N-freier Nahrung aus Benzoesäure in gewissen Mengen Hippursäure bilden, daß Zugabe von Glykokoll die B. steigert, daß jedoch die Steigerung bei Zugabe von Glykokollformaldehydkondensationsprod. ganz erheblich ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1130—33. 24/6. 1915. Neapel. Allg. patholog. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Florence Annie Mockeridge, *Organische Bodensubstanzen als Kulturmedium für Azotobakter.* Es sollte festgestellt werden, wie weit das Azotobakter imstande ist, seinen Nahrungsbedarf mit den zahlreichen, im Boden vorkommenden N-freien, organischen Körpern zu decken. Es ergab sich, daß die Zahl dieser Körper sehr groß ist, so Ammoniumhumat, Polysaccharide, Zucker, Alkohole, Pflanzensäuren, Fettsäuren, Glykoxide u. a. Einzelheiten hierüber müssen im Original nachgelesen werden. Vergleicht man die auf 1 g der verfütterten Menge vom Azotobakter gebundene Menge N in mg, so ergeben sich Zahlen, die den relativen Nährwert vergleichen lassen. (Biochem. Journ. 9. 272—83. Juni. [10/5.] 1915. Kings College. London.) FRANCK.

Th. Bokorny, *Die Empfindlichkeit einiger Bierhefenzyme. Mit Hefeninvertase* (zu den Verss. wurde Hefe verwendet) angestellte Verss. ergaben folgendes: Absol. A. schädigt bei mehrtägiger Einw. auf Hefe die Invertase nicht, wenn er nachher entfernt und der Invertierungsvers. ohne A. angestellt wird. Die gegenteiligen Angaben von HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1350; C. 1910. II. 1676) sind wohl darauf zurückzuführen, daß bei seinen Verss. der A. bei Digestionstemp. einwirkte und fortwährend anwesend war. Die *Zymase* u. die *Hefe* werden durch 50%ig. A. getötet. — 0,25% und 0,5% Oxalsäure stört bei zweitägiger Einw. die Inversionskraft der getrockneten Hefe nicht. 5%ig. Oxalsäure vernichtet die Inversionskraft binnen 24 Stdn. 2%ig. Oxalsäure tötet die Hefezellen binnen 24 Stdn. — In 0,1% HF 2 Tage gelegene Trockenhefe invertiert weiter. — In 0,25 oder 0,5% HF 2 Tage gelegene Hefe hat noch Inversionsvermögen. 0,1% HF tötet die Hefezellen. — Das Inversionsvermögen der Preßhefe nimmt nach 24-stdg. Einw.

von 1% Essigsäure nicht ab. 2% Essigsäure tötet die Hefe. — Durch 1% HCl wird das Inversionsvermögen der Hefe nicht vernichtet, aber stark beeinträchtigt. 1% HCl tötet die Hefezellen. — 0,5% H_2SO_4 schädigt das Inversionsvermögen binnen 24 Stdn. nicht merklich. 0,1% H_2SO_4 tötet die Hefe. — 1% NaOH vernichtet die Inversionskraft binnen 24 Stdn. Durch 0,5% NaOH verschwindet das Inversionsvermögen selbst bei 4-tägiger Einw. nicht. 0,5% NaOH tötet die Hefe. — 5% Formaldehyd zerstört die Invertase nicht binnen 24 Stdn.; 0,1% tötet die Hefe binnen 24 Stdn. — 0,1% $AgNO_3$ vernichtet das Inversionsvermögen in 24 Stdn.; 0,02% vernichtet die Inversionskraft nach 24 Stdn. nicht. — 0,5% Sublimat vernichtet die Inversionskraft in 24 Stdn., 0,1% vernichtet sie nicht ganz. 0,01% $HgCl_2$ tötet die Hefe in 24 Stdn. — 1% Phenol vernichtet die Inversionskraft in 24 Stdn. nicht; 1% tötet die Hefe. — 0,1% Thymol schädigt die Invertase nicht, tötet aber die Hefe. — 0,001% Terpentinöl schädigt die Invertase nicht und tötet die Hefe. — Vers. mit Maltase. 10%ig. A. schädigt die Maltase; schädlich wirkt sogar 5%ig. A. Die Empfindlichkeit der Maltase gegen A. grenzt an die des Protoplasmas. 1% Essigsäure schädigt Maltase nicht. Ähnlich verhält sich Milchsäure. 1% HCl tötet Maltase in 24 Stdn., 0,1% HCl in 8 Tagen. 5% H_2SO_4 schädigt in 24 Stdn. erheblich, 0,1% nicht. 1% NaOH zerstört die Maltase in wenigen Stunden; 0,02% oder 0,1% NaOH schädigt in 24 Stdn. nicht merklich. 0,1% Formaldehyd ist bereits schädlich; 1% CH_2O vernichtet die Maltase in 24 Stdn. 1% Phenol vernichtet Maltase in 24 Stdn., 0,1% nicht. Auch die Zymase wird durch 1% Phenol vernichtet; das Hefenprotoplasma wird durch 0,1% Phenol getötet. Eine gesättigte Chlf.-Lsg. vernichtet Maltase nicht. Die Maltase wird durch 0,01% $AgNO_3$ in 24 Stdn. unwirksam gemacht. Nach 24-stdg. Einw. von 0,02% oder 0,1% $HgCl_2$ auf Preßhefe wird die Maltase vernichtet.

Beobachtungen über Zymase. Neutrale Alkalisalze sind relativ wenig schädlich. Nach 96-stdg. Einw. von 10% KNO_3 , 10% $CaCl_2$ oder Rb_2SO_4 ist die Gärkraft geschwächt. Weniger schädlich wirkt 10% $NaNO_3$. Nach viertägiger Einw. einer gesättigten NaCl-Lsg. auf Preßhefe bleibt nur noch schwaches Gärvermögen übrig. Eine gesättigte $CaCl_2$ -Lsg. vernichtet das Gärvermögen völlig. Vernichtend wirkt ferner eine gesättigte Rb_2SO_4 - oder $LiCl$ -Lsg. 10% K_3HPO_4 vernichtet das Gärvermögen der Hefe nicht, ebenso 10% KH_2PO_4 . Ebenso wenig vernichten die Gärkraft 10% $(NH_4)_2SO_4$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$. Eine gesättigte $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg. vernichtet die Gärkraft nicht ganz. Geringe Konzentrationen der Alkalisalze sind unschädlich, manche Salze wirken fördernd. 0,05% H_2SO_4 wirkt nachteilig, 1% tötet die Zymase in 24 Stdn., 0,01% schwächt stark. 1% HCl oder 0,1% HF vernichtet das Gärvermögen. 5% Milchsäure vernichtet das Gärvermögen in 24 Stdn., nicht 2%. Die Gärung einer Dextroselsg. hört auf nach Zusatz von 5% Essigsäure, 1% Ameisensäure, 2% Oxalsäure, 5% Buttersäure. 0,05% NH_3 vernichtet das Gärvermögen in 48 Stdn., 0,01% schwächt stark. 0,5% KOH tötet Zymase in 14 Stn. nicht, wohl aber 1%. 0,25% Hydrazin vernichtet in 48 Stdn. 0,01% $CuSO_4$ tötet Zymase in 24 Stdn., 0,01% $HgCl_2$ vernichtet die Gärkraft in 24 Stdn. 1% $FeSO_4$ vernichtet nicht, wohl aber $ZnSO_4$ oder 0,1% $CdSO_4$. $MnSO_4$ vernichtet die Gärkraft erst bei 10%. 50% A. (oder CH_3OH) vernichtet die Gärkraft, 20% noch nicht. Propylalkohol tötet bei 5%, Amylalkohol bei 1%. 1% Formaldehyd vernichtet die Gärkraft, 0,1% nicht. Ähnlich verhält sich Acetaldehyd. Chlf. wirkt bei 0,5% vernichtend, Ä. bei 5%, CCl_4 bei 0,1%. — Sehr schädlich für Zymase sind gewisse Oxydationsgifte. $KMnO_4$ unterdrückt die Gärung noch bei der Verdünnung 1:10000 vollständig. Von den Halogenen Cl, Br, J ist Br am wenigsten giftig. Die Gärung findet noch einige Zeit statt in wss. Br 1:10000, nicht aber in einer ebenso verd. Cl- oder Jodlsg. Verhältnismäßig wenig schädlich ist $KClO_3$ (eine 1%ig. Lsg. verhindert nicht die Gärung). In 1% KJO_3 findet nur

schwache Gärung statt. 0,1% $K_2Cr_2O_7$ vernichtet die Gärkraft in 24 Stdn. Noch schädlicher wirkt *Chlorkalk*. P (1 : 5000) läßt schwache Gärung eintreten. Austrocknung wird von Zymase bis zu einem gewissen Grade vertragen. Lufttrockene Hefe enthält nach 8 Wochen noch wirksame Zymase. — *Labferment*. 0,5% Formaldehyd verhindert die *Auslabung der Milch*; 0,1% verhindert die spontane Milchgerinnung, also die Entw. der Milchsäurebakterien; 0,01% noch nicht. 1% NaOH verhindert die Labgerinnung, 0,1% verzögert sie. 0,5 oder 1% Soda verhindert die Auslabung nicht, bei 0,1% tritt die Labgerinnung nach 2 Stdn. ein. 0,5% $HgCl_2$ verhindert die Auslabung; bei 0,1% tritt die Auslabung nach 1 Stde. ein, bei 0,02% sofort. 0,1% $HgCl_2$ verhindert die spontane Milchgerinnung 8 Tage lang bei 30°, 0,02% hindert 2 Tage lang. 1% $AgNO_3$ unterdrückt die Labgerinnung der Milch nicht. 1% NaF verhindert die Auslabung, 0,5% verzögert sie sehr. Bei 0,1% NaOH erfolgt die Auslabung erst binnen 48 Stdn.; 0,1% verhindert die Säuerung und spontane Gerinnung der Milch nicht. 0,5–1% Soda verzögert nur die Auslabung. 2,5% Phenol verhindert die Auslabung der Milch, 0,5–1% nicht. Die spontane Milchgerinnung wird durch 0,5% Phenol verhindert, 0,2% verzögert sie. 0,5% *o-Kresol* verzögert die Labgerinnung sehr wenig; spontane Milchgerinnung tritt bei 0,5% nicht ein. Bei Sättigungskonzentration von Chlf. tritt Auslabung in 15 Minuten ein; die spontane Milchgerinnung wird verhindert. 0,05% *o-Oxybenzaldehyd* verhindert die Labgerinnung und die spontane Milchgerinnung nicht. 5% *benzoesaures Na* verzögert die Auslabung etwas, 0,5% verzögert die spontane Milchgerinnung. 0,02–0,1% Benzoesäure verhindert die Auslabung nicht. 2% *Zimtsäure* verhindert die Labgerinnung. Terpentinöl verzögert die Gerinnung der Milch durch Labzusatz infolge der geringen Löslichkeit fast gar nicht. — 40° ist die Optimaltemp.; bei 80° wirkt Hefelab am raschesten. Es gehört zu den hitzebeständigsten Enzymen. Neutrale Lsgg. bleiben noch wirksam, nachdem sie kurze Zeit auf 70° erhitzt wurden. Bei Ggw. von 0,3% HCl erträgt das Enzym nicht 63°. Das Labenzym wirkt in neutraler oder schwach saurer oder alkal. Lsg. Neutralsalze sind nicht hinderlich; $CaCl_2$ beschleunigt die Wrkg. des Enzyms. — Hefe enthält *Emulsin* (beim Verreiben von Preßhefe mit Amygdalin trat Gärung und Bittermandelölgeruch auf). — In der Hefe ist ferner *Myrosin* vorhanden. 5% Formaldehyd vernichtet das Myrosin des weißen Senfes, 1% noch nicht. Das Myrosin des weißen Senfes wird ferner durch 1% H_2SO_4 , 0,1% $HgCl_2$, 0,1% $AgNO_3$ vernichtet. Bis 1,5% Salicylsäure schwächt das Ferment, bei 2% arbeitet das Ferment nicht mehr. 5% *Chloral* tötet Myrosin bei Zimmertemp. nicht. (Allgemeine Brauer- und Hopfen-Ztg. 56. 395–97. 18/3. 433–34. 25/3. 465–68. 1/4. Sep. v. Vf.)

SCHÖNFELD.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Fred B. Kilmer, A. Wayne Clark und Powell Hampton, *Der Phenolkoeffizient von Desinfektionsmitteln*. Als Kulturmedium diente eine Lsg. von 3 μ LIEBIGS Fleischextrakt, 20 g Pepton WITTE, 5 g NaCl in 1 l W., deren Rk. auf +1,5% Alkali eingestellt war, als Vergleichsflüssigkeit diente Phenol MERCK, als Testbakterien *Bacillus thypusus*. In 2 verschiedenen Stationen ausgeführte Kontrollverss. ergaben für Camphenol einen Phenolkoeffizienten von 3,20, resp. 3,46, für Synol von 0,47, resp. 0,41. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 45–47. Januar 1916. [31/3. 1915.]) New Brunswick, N. J. Lab. von JOHNSON und JOHNSON.) GRIMME.

Thomas Hugh Milroy, *Die Reaktion und der Calciumgehalt der Milch als Faktoren beim Gerinnungsprozeß*. Während der Dauer der Labeinwirkung tritt eine Änderung in der $[H^+]$ -Konzentration der Milch nicht ein, weder in den An-

fangsstadien, noch bei der eigentlichen Ausfällung des Gerinnsels. Die Zugabe eines alkal. Oxalats zur Milch setzt die $[H^+]$ -Konzentration herab, während die von $CaCl_2$ sie vermehrt. Frische Milch, die einer wenig unter dem Kp. befindlichen Temp. ausgesetzt war, zeigt eine Erhöhung der $[H^+]$ -Konzentration und einen Abfall im Ca-Gehalt. Solche Milch wird nur schwer vom Lab angegriffen. Die Gerinnbarkeit von erhitzter Milch kann entweder durch Zugabe von $CaCl_2$, oder von Steigerung der $[H^+]$ -Konzentration erhöht werden. Das erstere besteht nicht nur in einer einfachen Erhöhung der $[H^+]$ -Konzentration, noch ist die letztere abhängig vom Gehalt an l. Ca. Die Säurefällungszone des Caseins liegt auf der sauren Seite der Labwirkungszone, aber die letztere nähert sich schrittweise der ersteren wie der Ca-Gehalt der Mischung heruntergeht, so daß aller Wahrscheinlichkeit nach die letztere eine Ausdehnung der ersteren bis zum Neutralpunkt ist. Das $CaCl_2$ wirkt, abgesehen von seinem Einfluß auf die $[H^+]$ -Konzentration, auf die Wirksamkeit des Labs vom Beginn des Verdünnungsprozesses an. (Biochem. Journ. 9. 215—28. Juni. [12/4.] 1915. Queen's University. Belfast.) FRANCK.

Ragnar Berg, *Ein Eierersatzmittel*. Es sind Pastillen von je 1 g Gewicht, die im wesentlichen aus der getrockneten Nährhefe des Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin bestehen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 22. 100. 15/4. [22/2.] Weißer Hirsch.) RÜHLE.

Hans Freund, *Zur Physiologie und Hygiene des Tabakgenusses, einschließlich der Tabakfabrikation*. Allgemeine Betrachtungen über das V., den Anbau und die Verarbeitung des Tabaks, die Fabrikation des Rauchmaterials, die Physiologie und Hygiene des Tabakgenusses und die sich beim Verglimmen des Tabaks abspielenden chemischen Vorgänge. (Pharm. Zentralhalle 57. 63—70. 10/2. 85—92. 17/2. Erlangen.) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

Victor Henry Kingsley Moorhouse, Sidney Wentworth Patterson und Marjory Stephenson, *Eine Untersuchung über den Stoffwechsel bei experimentellem Diabetes*. Die Verss. wurden angestellt, um über die Zuckerausnutzung beim Diabetes Aufklärung zu bringen. Es wurden an pankreatektomierten Hunden vor und nach der Operation Respirationsverss., sowie Harn- und Kotanalysen gemacht. Die Arbeit ist sehr reich an experimentellem Material — es wurden 8 Hunde, meist nach HÉDON, operiert — das in Tabellen und Kurven im Original einzusehen ist. Als Zusammenfassung ergibt sich: Beim experimentellen Diabetes findet eine Steigerung des totalen Stoffwechsels statt, die bis zu 15—20% über dem Durchschnitt beträgt, und die mit der Schwere des Diabetes zunimmt. Das Anwachsen des respiratorischen Quotienten, welches allgemein nach Darreichung von Trauben- oder Fruchtzucker eintritt, wird weitgehend verhindert oder bleibt ganz aus bei totaler Pankreasextirpation, womit angezeigt wird, daß vollständige Oxydation des Zuckers nicht eintritt. Das Ansteigen der Acetonkörperausscheidung geht dem Ansteigen des D:N-Verhältnisses und dem totalen Stoffwechsel parallel, woraus gefolgert werden kann, daß diese Erscheinungen Ausdruck einer ähnlichen Störung des Proteinstoffwechsels sind, die der Zuckerausnutzungsstörung sekundär ist. (Biochem. Journ. 9. 171—214. März 1915. [21/12. 1914.] King's College. London.) FRANCK.

Cazin und S. Krongold, *Über die methodische Verwendung der Antiseptica bei der Behandlung der infizierten Wunden, begründet auf der bakteriologischen Prüfung des Eiters*. Methodisch durchgeführte bakteriologische Unterss. der Mikrobenflora

infizierter Wunden ermöglichten den Vf., die baktericide Wrkg. gewisser Antiseptica zu bestimmen und je nach der vorhandenen Mikrobenflora das gerade geeignetste Antisepticum auszuwählen. So erwies sich für die Behandlung der durch anaerobe Mikroben infizierten Wunden eine 15‰ig. Lsg. von Javellewasser als das wirksamste Antisepticum, während das polyvalente Serum von LECLAINCHE und VALLÉE angezeigt ist, wenn es sich um Streptokokken und Erysipel handelt, und eine AgNO_3 -Lsg. 1 : 200000 vorzuziehen ist, wenn banale Bakterien, wie *Bacillus pyocyaneus*, Staphylokokken und Kokken vorliegen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 89—91. [10/1.*].) DÜSTERBEHN.

Robert Nenstahl und Eugen Marcovici, *Über Behandlung des Typhus abdominalis mit „Typhin“*. (Vgl. SVESTKA und MAREK, S. 1099.) Mitteilung einer Anzahl mit Typhin behandelter Fälle. Nach den hierbei gemachten Erfahrungen erwies sich die Typhintherapie allen Vaccinetherapien des Typhus abdominalis überlegen. Die Injektion wurde kombiniert verabreicht: je 0,75 ccm intravenös und intramuskulär. Diese kombinierte Methode hat sich besonders bewährt. (Münch. med. Wehsehr. 63. 381—82. 14/3. K. u. K. Garnisonspital N 1, Wien, und Isolierspital in Wieselburg a. Erl.) BORINSKI.

Benno Brahn, *Weitere Untersuchungen über Fermente in der Leber von Krebskranken*. Den Unterss. über den Einfluß von Carcinomen auf den Katalasegehalt der Leber, bei denen es sich um Metastasen von Magenkrebs handelte (vgl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 34; C. 1910. II. 679), schließen sich jetzt Verss. mit *Leberkrebs anderer Herkunft* an. Ferner sind die Unterss. der krebsfreien Lebern auf Fälle mit Carcinomen anderer Organe ausgedehnt. Des weiteren wird das Vorhandensein anderer Fermente in den Lebern Krebskranker untersucht.

Metastasenbaltige Lebern zeigten immer eine starke Verminderung der Katalase und eine geringe Vermehrung der Autolyse im Vergleich mit normalem Lebergewebe. Carcinome des Magens, des Darmes, des Rectums, des Pankreas und der Gallenblase gaben die Fermentänderungen in der Leber auch dann, wenn Metastasen nicht vorhanden waren; Sarkome, Carcinome der Gebärmutter, des Kiefers und der Zunge gaben keine Fermentänderungen in der metastasenfremen Leber. — Die Unters. von Krebslebern auf ihren Gehalt an Lipase und Lecithinase ergab, daß der reine Tumor frei von fettspaltenden Fermenten ist, und daß der gesunde Teil einer tumorhaltigen Leber durchschnittlich deutlich geringere Mengen fettspaltender Fermente wie das normale Lebergewebe enthält. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1916. 478—81. Berlin.) FÖRSTER.

Agrikulturchemie.

William Beecroft Bottomley, *Die Bildung von Huminkörpern aus organischen Substanzen*. Unter Huminsäure versteht der Vf. die Substanzen, die man aus den wss. oder alkal. Extrakten von Humus mit Mineralsäuren als braune kolloidale Ndd. ausfällt und unter Humin die wasser- und alkalilösl. Substanzen, die durch Schmelzen von Humus mit NaOH oder KOH erhalten werden, und aus deren Lsgg. SS. wieder Huminsäure ausfallen. Es wurde gefunden, daß beim Kochen mit HCl alle Zucker eine Mischung von Huminsäure und Huminkörpern geben, die je nach dem Zucker in ihrem gegenseitigen Verhältnis variieren. Die Zus. von „natürlicher“ Huminsäure, die durch Reinigung mit A. aus dem Boden oder aus Torf erhalten wird, ist der von „künstlicher“ Huminsäure aus Zucker sehr nahe verwandt. Auch durch die Einw. verschiedener organ. SS., wie Milchsäure, Essig-

säure, Propionsäure, Buttersäure auf Zucker werden Huminsäure und Humin gebildet. Die Einw. von Hitze allein auf Zucker bildet gleichfalls Huminsäure und Huminkörper, die als Vorstufen der Carbonisierung angesehen werden können. Kohlenhydratfreie Proteine haben keine Huminkörper. Vf. sieht in der künstlichen Gewinnung von Huminsäure und Humin aus Kohlehydraten die Grundlage für den natürlichen Prozeß der Humusbildung. (Biochem. Journ. 9. 260—68. Juni 1915. [10/5.] King's College. London.)

FRANCK.

G. André, *Verdrängung des in gewissen Gesteinen enthaltenen Kalis und der Phosphorsäure durch einige als Dünger benutzte Substanzen.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 856; C. 1914. I. 66.) Es wurde in der gleichen Weise sehr fein pulverisierter *Glaukonit* mit einem Kaligehalt von 7,08%, 130 Stdn. lang der Einw. einer wss. Lsg., bezw. Suspension von CaCO_3 , NaCl , NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und CaSO_4 unterworfen. Hierbei wurden durch CaCO_3 5,67%, durch NaCl 5,62%, durch NaNO_3 7,17%, durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 9,97%, durch CaCO_3 5,56%, durch reines W. 3,24% des vorhandenen Kalis gel. — Die gleiche Behandlung eines *Apatits* (39,33% P_2O_5 mit Ammoniumcarbonat, NaNO_3 , KNO_3 u. K_2CO_3 ergab bei Ammoniumcarbonat und den beiden Nitraten ein negatives Resultat, während durch K_2CO_3 0,35% der vorhandenen Phosphorsäure gel. wurden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 133—36. [17/1.*])

DÜSTERBEHN.

P. W. Grempe, *Viehfutter aus Abfällen der Zuckerindustrie.* Vf. bespricht die Gewinnung eines Viehfutters durch Trocknen von mit 45% frischen Rübenblättern gemischten frischen Rübenschntzeln. Die Zus. des Futters im Vergleich mit Trockenschntzeln und Trockenblättern ist (%):

	Schnitzel	Blätter	Futter
Wasser	11,2	14,0	6,59
Rohprotein	8,1	9,1	9,19
Rohfett	0,6	0,8	0,73
N-freie Extraktstoffe	58,5	34,8	55,15
Rohfaser	17,6	11,1	15,61
Asche	4,0	30,2	12,73
Stärkewert nach KELLER	51,9	28,8	48,37

(Milchwirtschaftl. Zentralblatt 45. 119—21. 15/4.)

RÜHLE.

O. v. Czadek, *Fütterungsversuch mit einem Mischfutter.* Es wurden Fütterungsverss. mit einem aus einem Gemenge von Fleisch- und Blutmehl mit stärkehaltigen Prodd., vorwiegend Cerealien und Leguminosen, bestehenden Mischfutter angestellt. Die Ergebnisse werden dahin zusammengefaßt, daß das Futtermittel eine seinem Gehalte entsprechende Erhöhung der Ausnutzung des Futters bewirkt, daß aber weder diese, noch die durch die Futterbeigabe erzielte Gewichtszunahme höher ist, als der Zus. des Prod. entspricht. Die Behauptung, daß dem Prod. eine spezifische Nährwirkung zukommt, ist durch den Versuch nicht erwiesen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 19. 62—70. Febr. K. K. Landw.-chem. Versuchsstation. Wien.)

SCHÖNFELD.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. K. Weiß-Bartenstein, *Bulgariens nutzbare Mineralien und ihre Ausbeutung.* Abhandlung über die geschichtliche Entw. des bulgarischen Bergbaus, die Lager-

stätten nutzbarer Mineralien und ihrer Ausbeutung, sowie über Steinbrüche und Mineralquellen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 23. 89—104. Oktober-November 1915. Berlin.) JUNG.

F. Jadin und A. Astruc, *Das Mangan in einigen Quellen des Gebirgsstockes der Alpen*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 412; C. 1915. I. 1224.) Es wird der Mangangehalt von 15 Quellen aus 9 Plätzen der Alpen mitgeteilt; derselbe schwankt zwischen 0,001 und 0,460 mg Mn pro l. Die Mineralquellen der Alpen scheinen sich sowohl von denjenigen des Plateau Central, als auch von denen der Vogesen in bezug auf ihren Mangangehalt zu unterscheiden, sie sind manganärmer als die ersteren, aber manganreicher als die letzteren. Im übrigen werden durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit die bereits früher gezogenen Schlußfolgerungen bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 196—97. [31/1.*])

DÜSTERBEHN.

V. Vincent, *Zirkulation des Mangans in den natürlichen Gewässern*. Nach den Beobachtungen des Vfs. wird das Mn des Bodens durch die CO_2 in Form seines Dicarbons, $\text{MnH}_2(\text{CO}_3)_2$, welches nur in Lsg. existiert, aufgeschlossen. Die durch Behandlung des neutralen Mangancarbonats mit CO_2 erhaltene Lsg. verliert unter dem Einfluß des Vakuums die gesamte CO_2 , ohne sich zu trüben, und scheidet erst beim Erhitzen neutrales Carbonat ab. Bei 12° entspricht die Löslichkeit des neutralen Carbonats in mit CO_2 gesättigtem W. 0,0625 g Mn pro l, nach längerem Kochen der Lsg. beträgt sie nur noch 0,0013 g. Die verschiedenen Oxyde des Mn gehen unter der Einw. der CO_2 nicht in gleichem Maße in Lsg.; MnO wurde zu 0,0291 g, Mn_2O_3 zu 0,0046 g, MnO_2 zu 0,0015 g Mn pro l durch mit CO_2 gesättigtes W. gel. Die Löslichkeit ist direkt abhängig von dem Reichtum der Lsg. an CO_2 und von der Zeit der Einw. Humus besitzt nur für MnO und neutrales Carbonat ein Lösungsvermögen, nicht aber für Mn_2O_3 und MnO_2 . Die mineralischen Dünger sind gleichfalls Lösungsmittel für das Mn, aber in geringerem Maße als die CO_2 . (C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 259—61. [14/2.*])

DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

G. Weißenberger, *Über die Grenzen der analytischen Chemie*. Vortrag, gehalten in der gemeinsamen Versammlung des Vereins österreichischer Chemiker u. der Fachgruppe f. Chemie des Österr. Ing.- u. Architektenvereins. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 19. 78—80.) FÖRSTER.

Rudeloff, *Jahresbericht 1914*. Umfassender Bericht über die gesamte Tätigkeit des königlichen Materialprüfungsamtes für die Zeit vom 1. April 1914 bis 31. März 1915. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 33. 341—86.) RÜHLE.

A. Clementi, *Mikrotitration mit Formaldehyd und ihre Anwendung in der Physiologie*. I. *Allgemeines über Mikrotitration mit Formaldehyd*. Anwendung der SCHIFF-SÖRENSENschen Formaltitration zur Best. von Aminosäuren zu mikrochemischen Best. Als Vers.-Lsgg. dienten $\frac{1}{50}$ -n. NaOH , $\frac{1}{1000}$ -n. Lsgg. von Aminosäuren oder Polypeptiden in CO_2 -freiem W.; auf je 10—20 ccm Aminosäurelsg. wurde 1 ccm Formalmischung zugesetzt, titriert wurde mit einer in 200 Teile eingeteilten 1 ccm-Bürette. Aus den mit Glykokoll, Leucin, dl-Leucylglycin und Glykociamylglycin ausgeführten Verss. ergab sich, daß die Formolmikrotitration sowohl bei reinen Aminosäurelsgg., wie bei Polypeptiden theoretische Werte liefert, und daß zur Erhaltung von einwandfreien Resultaten höchstens eine Menge von

1 mg Aminosäure nötig ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 51—55. 6/8. [2/7.] 1915. Rom. Chem.-physiolog. Inst. der Univ.) GRIMME.

A. Clementi, *Mikrotitration mit Formaldehyd und ihre Anwendung in der Physiologie. II.* (I. Mitteilung vgl. das vorstehende Referat.) Anwendung der Mikroformoltitration zum Nachweise proteolytischer Zers. von Eiweißkörpern durch verschiedene Muskelflüssigkeiten. Auch in diesem Falle wurden Werte erhalten, welche der Theorie entsprechen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. II. 102—7. 9/8. [2/7.] 1915. Rom. Chem.-physiolog. Inst. der Univ.) GRIMME.

Welton J. Crook, *Die Voruntersuchung von Erzen für den Cyanidprozeß.* Der Vf. beschreibt das Verf. zur Best. der l. und unl. sauren Bestandteile in Erzen. (Chem. News 112. 237—38. 12/11. 1915.) JUNG.

Sven Odén, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Körnerverteilung in Suspensionen.* Vf. beschreibt eine Methode zur Ermittlung der Verteilungskurve im Sinne von MAXWELL durch indirekte Messung der Sedimentiergeschwindigkeit der Teilchen. Hierzu wird zunächst die STOKESsche Gleichung und der Äquivalentradius der Teilchen besprochen, ein *Apparat zur automatischen Registrierung der Sedimentiergeschwindigkeit* (beruhend auf automatischer Wägung des sedimentierten Teiles) beschrieben, die mathematische Behandlung des experimentellen Materials (mathematische Transformation der Fallkurve in eine Verteilungskurve, graphische Repräsentation der Verteilungskurve) erörtert und einige Versuchsergebnisse mit *Eismeerton* von Ljusterå, Säter (vgl. ODÉN, Intern. Mitt. f. Bodenkunde 5. 257) angeführt. (Kolloid-Zeitschrift 18. 33—48. März 1916. [2/12. 1915.] Upsala.) GROSCHUFF.

Ad. Grün und Jos. Jungmann, *Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in seifenhaltigen Waschmitteln.* Die in den „Einheitsmethoden“ vorgeschriebene Methode zur Best. des aktiven O in seifenhaltigen Waschmitteln (Titration mit Permanganat) ist nach Beobachtungen der Vff. unzuverlässig. Der Permanganatverbrauch von Na-Perborat ist in Ggw. von Seife höher, als in Abwesenheit von Seife. Vff. versuchten deshalb, den *aktiven O jodometrisch zu bestimmen*. 0,2 g der Probe werden im Scheidetrichter mit 10 ccm H_2SO_4 (1 + 4) und 5 ccm CCl_4 geschüttelt, die CCl_4 -Lsg. abgelassen, die wss. Lsg. mit CCl_4 gewaschen, in die Titrierflasche gespült, 2 g KJ zugesetzt, $\frac{1}{2}$ Stde. stehen gelassen und mit Thiosulfat titriert. (Seifenfabrikant 36. 53—55. 26/1. Chem. Lab. I. GEORG SCHICHT-A.-G., Außig a. E.) SCHÖNFELD.

Joseph v. Bertalan, *Quantitative Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.* Das *Stannoehloridverf.* ist eine sehr zuverlässige Bestimmungsmethode für *Wasserstoffsuperoxydlsgg.* Die zu bestimmende Lsg. wird mit H_2SO_4 angesäuert, dann mit festem Kaliumhydrocarbonat versetzt, um reichliche SO_2 -Entw. herbeizuführen. Darauf versetzt man die Mischung mit überschüssiger Stannoehloridlg. und titriert den Überschub mit Stärke als Indicator und Jod zurück. H_2O_2 -Lsgg. können auf diese Weise auch bei Ggw. organischer Zusatzmittel untersucht werden. In einer Vorratsflasche bei Zuleitung von Leuchtgas oder in einem WALDECKschen App. läßt sich Stannoehloridlg. aufbewahren, ohne daß sich ihr Titer wesentlich ändert. (Chem.-Ztg. 40. 373—74. 29/4. Chem. Inst. der Tierärztlichen Hochsch. Budapest.) JUNG.

Ferdinand Pilz, *Die Bestimmung der Gesamtphosphorsäure im Spodium.* Vf. hat die Methoden des „Methodenbuches“ zur Best. von H_3PO_4 in Rohphosphaten, Spodium usw. nachgeprüft. Für die Best. von H_3PO_4 im Spodium schlägt Vf. folgende Arbeitsweise vor. 5 g Spodium werden in einer Pt- oder Quarzschale ca.

5 Min. erhitzt; die hellgraue M. wird trocken in einen 0,5 l-Kolben gebracht und mit 50 ccm konz. H_2SO_4 und 5 ccm konz. HNO_3 eine $\frac{1}{2}$ Stde. im Kochen erhalten. Nach Erkalten wird zur Marke aufgefüllt. 50 ccm Filtrat werden mit 100 ccm Citratlsg. und 50 ccm Magnesiainmixtur versetzt. Der Nd. wird am nächsten Tage durch einen Goochtiegel filtriert und in bekannter Weise weiter behandelt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 19. 57—61. Febr.) SCHÖNFELD.

H. J. Hamburger, *Eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Kaliummengen.* (Rec. trav. chim. Pays-Bas 35. 225—53. — C. 1916. I. 35.) SCHÖNFELD.

M. J. A. Taverne, *Nachweis von Mangan. Reaktion auf zweiwertiges Mangan.* In einem Reagenrohr wird $KClO_3$ zum Schm. gebracht; nach Zugabe von MnS erscheint die durch $KMnO_4$ hervorgerufene Violettfärbung. — Versetzt man eine $KMnO_4$ -Lsg. mit wenig KJ und verd. Lauge, so tritt bereits in der Kälte die grüne Manganatfärbung auf. (Chemisch Weekblad 13. 269—70. 4/3. Kaltwijk a. Rh. Lab. H. B. S.) SCHÖNFELD.

J. W. Marden, *Über die Löslichkeit der Sulfate des Bariums, Strontiums, Calciums und Bleies in Ammoniumacetatlösungen bei 25° und eine Kritik der Trennungsmethoden dieser Salze mittels Ammoniumacetatlösungen.* Die erhaltenen Werte für die Löslichkeit der Sulfate des Bariums, Strontiums, Calciums und Bleies bei 25° sind aus dem nebenstehenden Diagramm (Fig. 18) ersichtlich. Aus demselben folgt, daß, je konzentrierter die Ammoniumacetatlsg. ist, um so leichter eine Trennung des $PbSO_4$ von den anderen Sulfaten möglich ist. Es lösen sich bei 25° in 100 g 3-n. Ammoniumacetatlsg. 0,025 g $BaSO_4$, 0,142 g $SrSO_4$, 2,60 g $CaSO_4$ und 6,15 g $PbSO_4$. In 100 g 3-n. Ammoniumacetatlsg., die 1% Ammoniumsulfat enthält, lösen sich bei 25° 0,004 g $BaSO_4$, 0,010 g $SrSO_4$, 2,31 g $CaSO_4$ und 5,75 g $PbSO_4$. Vf. gibt eine Abänderung der Methode von GIBSON (System der qualitativen Analyse. Univ. of Mo. 1914) an. Calcium in geringer Menge wird mittels Ammoniumacetat nachgewiesen entweder nach Entfernung des Bleies aus dem in Ammoniumacetat l. Anteil oder nach der Ammoniumsulfidtrennung. Der Verlauf des Verfahrens ist folgender: Die zu untersuchende Lsg. wird auf 20 ccm eingengt und mit 3 ccm 2-n. H_2SO_4 , sowie dem gleichen Vol. A. versetzt. Nach 5 Min. wird filtriert u. zweimal mit einem A.-W.-Gemisch (1:1) gewaschen. Die ausgefällten Sulfate werden fünfmal mit je 5 ccm 3-n. Ammoniumacetatlsg., die 1% $(NH_4)_2SO_4$ enthält, gewaschen. Die Filtrate werden auf dem Wasserbade eingengt, und die sirupartige M. kalt Tropfen für Tropfen mit ca. 1 ccm konz. H_2SO_4 versetzt. Der Rückstand wird auf dem Wasserbade getrocknet. Der Porzellantiegel wird dann allmählich auf Rotglut erhitzt zur Entfernung des $(NH_4)_2SO_4$ und der H_2SO_4 . Nach dem Abkühlen werden 5—10 ccm n. NaOH zugegeben und längere Zeit gerührt. Das Gemisch wird filtriert und das Filtrat mit Eg. angesäuert. Durch B. eines gelben Nd. mit Kaliumchromatlsg. wird Blei angezeigt. $BaSO_4$ und $SrSO_4$ werden durch Kochen mit 4-n. Na_2CO_3 in die Carbonate übergeführt und auf die übliche

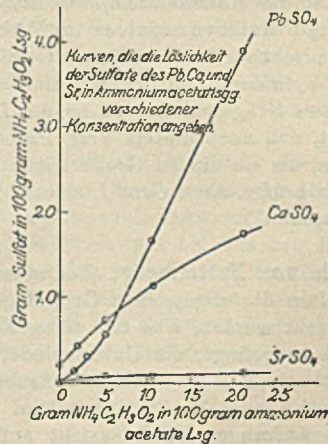


Fig. 18.

Weise nachgewiesen. Bildet sich nach Zusatz von H_2SO_4 und A. ein gelber Nd., wird verd. HCl Tropfen für Tropfen unter Schütteln zugefügt bis zur Lsg. des Nd. Genauigkeit wird nicht erreicht, wenn zur Ausfällung der Silbergruppe zuviel HCl verwendet ist. Mit der Methode werden gute Resultate erhalten sowohl, wenn die Sulfate allein vorhanden sind, als auch bei Vorhandensein anderer Gruppen. Eine Reihe quantitativer Methoden für die Trennung von $PbSO_4$ von den anderen Sulfaten durch Lösen in Ammoniumacetatlsg. ist angegeben. LEACH (Food Inspection and Analysis, New York 1906, S. 704) empfiehlt zur Best. kleiner Pb-Mengen in Getränken die Behandlung der Asche mit H_2SO_4 und Lösen des $PbSO_4$ in Ammoniumacetat. Das Blei wird dann colorimetrisch mit H_2S bestimmt. Bei Vorhandensein von Kupfer und Zinn treten Schwierigkeiten auf, da die Sulfate dieser beiden Elemente ebenfalls in Ammoniumacetat l. sind. Wird Blei durch Trennung des Sulfates von anderen Substanzen mittels einer Ammoniumacetatlsg. bestimmt, so muß Ammoniumacetat entfernt werden, bevor das Pb mit Genauigkeit ausgefällt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 310—16. Februar 1916. [18/11. 1915.] Columbia. Univ. of Missouri.)

STEINHORST.

M. Gary, Prüfung von Eisenportlandzement bei Lufterhärtung im Vergleich zur Wassererhärtung. Die Verss., die eingehend beschrieben werden, haben ergeben, daß Eisenportlandzement bei beiderlei Arten der Erhärtung befriedigt. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 33. 271—90. Lichterfelde. Kgl. Materialprüfungsamt.)

RÜHLE.

H. Burchartz, Nachprüfung des Verfahrens für Untersuchung von Sand auf Eignung zur Kalksandsteinfabrikation. Es wird derart verfahren, daß der fragliche Sand mit Kalkhydratpulver im Verhältnis 94 : 6 (Gewichtsteile) unter Zusatz von W. gemischt wird. Von diesem Gemische werden mit einem Drucke von 750 kg/qcm kleine Zylinder (5 : 5) gepreßt und diese nach 12-stdg. Härten bei 7 Atmosphären und etwa 8 tägigem Lagern an der Luft auf Druckfestigkeit geprüft. Es hat sich gezeigt, daß nach diesem Verf. Proben mit etwas höherer Druckfestigkeit erhalten werden, als sie die im Großbetriebe hergestellten Kalksandsteine zeigen. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 33. 391—95. Abt. 2. [Baumaterialprüfungsamt].)

RÜHLE.

Th. von Fellenberg, Bestimmung der Mineralstoffalkalität von Lebensmitteln. Es sollten die allgemeinen Grundlagen der Alkalitätsbest. von neuem geprüft und untersucht werden, was mit dieser Best. in analytischer Beziehung anzufangen ist, und ob es gelingt, die Unterschiede, die bei Benutzung verschiedener Indicatoren auftreten, zur Best. einzelner Aschenbestandteile zu verwenden. Die Ergebnisse der umfangreichen Arbeit, die im einzelnen nicht referiert werden kann, sind: Bei Versachungen ist Rücksicht auf den S-Gehalt des Leuchtgases zu nehmen; überwiegen die sauren Mineralbestandteile die basischen, so ist das Veraschen nach Zusatz von NaOH vorzunehmen. Es werden drei Alkalitätswerte bestimmt durch Rücktitration der mit HCl erhitzten Asche unter Zusatz von Methylorange, von Phenolphthalein und von $CaCl_2$ in Ggw. von Phenolphthalein. In gewissen Fällen wird eine vierte Zahl durch Zusatz von Na_2HPO_4 an Stelle von $CaCl_2$ erhalten. Mit Hilfe dieser Werte lassen sich annähernd berechnen: CO_2 + Oxydsauerstoff, P_2O_5 u. CaO . (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 81—116. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes [Vorstand: F. SCHAFFER].)

RÜHLE.

V. Rodt, Bestimmung sehr kleiner Wassermengen in Alkohol mittels der kritischen Lösungstemperatur. Das hierzu in Betracht kommende Flüssigkeitspaar ist

Alkohol-Petroleum; es eignet sich hier besonders deshalb, weil die kritische Lösungstemp. dieses Gemisches bereits durch Zusatz sehr kleiner Mengen W. stark verändert wird, u. weil die Zunahme der kritischen Lösungstemp. bei steigendem Wasserzusatz in bestimmten Grenzen eine fast lineare Funktion des Wassergehaltes ist. Ist also für ein bestimmtes Petroleum die Abhängigkeit der kritischen Lösungstemp. vom Wassergehalte des mit dem Petroleum gemischten A. festgestellt, so läßt sich dann umgekehrt durch Best. der kritischen Lösungstemp. der Wassergehalt einer hochprozentigen Alkoholprobe sehr genau, einfach und rasch ermitteln. Über die Ausführung des Verf. im einzelnen ist das Original einzusehen. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 426—33. Abt. 5. [Allgem. Chemie.]

RÜHLE.

William Beam und Gilbert Arthur Freak, *Über einen wesentlich verbesserten Häminnachweis, mit Bemerkungen über neuerdings vorgeschlagene Methoden.* Von allen Reagenzien, die für den TEICHMANNschen *Blutnachweis* empfohlen worden sind, ist die Essigsäure das beste und zuverlässigste, wenn die Verdampfung angewandt wird. Sie reicht ohne Salzzusatz irgend welcher Art aus, wenn die Blutflecken nicht mit W. extrahiert worden sind. Zur Vorsicht ist es jedoch besser, immer Essigsäure mit 0,01% NaCl anzuwenden. Die Anwendung anderer Salze bildet keinen Vorteil. Der Ersatz von NaCl durch Jodide ist direkt kontraindiziert. Die gegenteiligen Beobachtungen beruhen auf der Ggw. von Chloriden im Blute, oder als Verunreinigung im Reagens. Die meist beobachteten Schwierigkeiten bei der TEICHMANNschen Probe beruhen auf der zu schnellen Verdampfung oder auf der Störung der Krystallisation durch die Eiweißkörper des Blutes. Vf. gibt Bedingungen an, die diese Fehler vermeiden. Dabei ließ sich der Nachweis bei frischen und 12 Jahre alten Blutflecken führen, ebenso bei solchen, die z. T. mit W. und Seife entfernt oder auf 110° erhitzt oder mit Erde gemischt waren, oder bei alten Flecken auf rostigem Eisen, die mehrere Tage dem direkten Sonnenlicht und der Atmosphäre ausgesetzt waren. (Biochem. Journ. 9. 161—70. März [24/2.] 1915.)

FRANCK.

Harold Rogerson, *Die Einwirkung von normalem und basischem Bleiacetat auf die Zucker, mit Bemerkungen über Rubners Nachweis für Dextrose und Lactose.* Vf. fand, daß beim Behandeln von traubenzuckerhaltigen Harnen mit basischem Bleiacetat und Ammoniak der gebildete Nd. sich allmählich rosa bis fleischrot färbt. Da die Rk. nicht immer erhalten werden konnte, wurden verschiedene Zucker, wie Dextrose, Lävulose, Lactose mit normalem und basischem Bleiacetat, sowie NH₃ und anderen Alkalien behandelt; dabei ergab sich, daß der RUBNERSche Nachweis für Dextrose und Lactose noch von verschiedenen anderen Zuckern gegeben wird, und daher nicht zur Identifizierung eines bestimmten Zuckers dienen kann. (Biochem. Journ. 9. 245—52. Juni [6/5.] 1915. GUY's Hospital Medical School.)

FRANCK.

G. Bonifazi und E. Rosenstiehl, *Bestimmung der Stärke in stärkeemehlhaltigen Lebensmitteln.* Vf. empfehlen hierzu das bereits von SACHSSE (C. 77. 731) vorgeschlagene Verf. in folgender Ausführung: 2—3 g erhitzt man in einem Kolben von 400 ccm Inhalt mit 150 ccm W. und 15 ccm HCl (D. 1,125) auf kleiner Flamme am Rückflußkühler zum Kochen während 1—1½ Stdn. Dann kühlt man schnell ab, neutralisiert mit NaOH, füllt zu 500 ccm auf, filtriert und bestimmt die Dextrose nach ALLIHN. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 116—19. Kantonlab. des Waadtlandes.)

RÜHLE.

Alida Huizinga, *Die Stärkebestimmung nach der Methode von Baumert und Bode.* Doppelbest. der Stärke nach BAUMERT und BODE (Ztschr. f. angew. Ch.

13. 1074) differieren um 3 mg, entsprechend 1,2⁰/₁₀, bei Anwendung einer Probe von 3 g. Dies kann verursacht sein durch Umsetzungen im Dampftopf (Bildung von reduzierenden Stoffen); eventuell kann sich nach dem Verbleiben in Autoklaven und der Behandlung mit Dampf und beim nachträglichen Abkühlen eine gewisse Menge Stärke in ungelöster Form aus der Fl. abscheiden. (Die Fl. muß deshalb so schnell wie möglich nach dem Abkühlen filtriert werden.) Infolge dieser Umsetzungen liefert die Methode B. u. B. zu niedrige Werte. Wird Kartoffelmehl vorher mit W. auf dem Wasserbade 15 Min. erhitzt, so erhält man höhere (genauere) Stärkewerte. Getrocknete *Kartoffeln* lieferten aber nach dieser Behandlung keine höheren Werte. (Chemisch Weekblad 13. 198—205. 19/2. Groningen.)
SCHÖNFELD.

H. Claassen, *Der Markgehalt der Rüben und seine Bestimmung*. Nach eingehender Besprechung der angestellten Verss., gibt Vf. ein Verf. zur Best. des Rübenmarkes an, das für die Zuckertechnik praktischen Wert hat, u. auch bei Ausführung durch verschiedene Chemiker nach Möglichkeit gleichartige Werte liefert. Man übergießt 25 g gebackten Rübenbreies in einem Becherglase, das eine Marke für eine Gesamtfüllung von 400 ccm trägt, viermal nacheinander mit sd. W. bis zur Marke. Man digeriert jedesmal 2 Minuten und gießt oder nutschet dann die Fl. möglichst vollkommen vom Nd. ab. Nach dem vierten Male bringt man den Brei auf ein gewogenes Filter oder filtriert nach SKÄRBLOM (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1910. 931; C. 1910. II. 1095) durch einen Platinkegel, wäscht mit etwas A. nach und trocknet dann 6—8 Stdn. bei 105—110°. Es empfiehlt sich, mit jeder Markbest. auch eine Best. der Trockensubstanz und der Polarisation des Rübenbreies auszuführen, und zeitweise das wie vorstehend erhaltene Mark noch weiter mit 6 Aufgüssen zu behandeln, um die Löslichkeit des Markes bei lange andauernder Auslaugung kennen zu lernen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1916. 359—70. April.)
RÜHLE.

Th. von Fellenberg, *Bestimmung des Säuregrades in Brot und Teigwaren*. Vf. bespricht die Anwendung seines Verf. der Säurebest. in Mehl (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 6. 145; C. 1915. II. 493) auf Brot u. Teigwaren, die einige Abänderungen bedingt. Von beiden werden je 10 g in einer Reibschale sorgfältig mit 20 ccm W. fein verrieben. Dann spült man bei Brot mit 80 ccm W. in ein Becherglas und verfährt weiter wie bei Mehl. Bei Teigwaren verwendet man 80 ccm sd. W., kühlt dann im Becherglase sofort ab und verfährt weiter wie für Brot angegeben. (Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 7. 122—24. Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes. [Vorstand: F. SCHAFFER].)
RÜHLE.

A. M. Knottnerus, *Kochsalz- und Aschenbestimmungen im Brot*. (Vgl. FILIPPO, ADRIANI, C. 1915. II. 1026.) Die besten Resultate erzielte Vf. bei Anwendung der folgenden Methode: Je 10 g trockenes Brot werden mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl, bzw. 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HNO₃ schnell geschüttelt; Filtrieren, Auswaschen mit W., Trocknen und Veraschen des Filters mit Nd. 10 ccm Filtrat werden nach MOHR mit AgNO₃ titriert. Nach Abzug der zugesetzten HCl wird der NaCl-Gehalt berechnet. Weitere 10 ccm Filtrat werden mit überschüssigem AgNO₃ versetzt; das AgCl wird abfiltriert und gewaschen, das Filtrat wird verdampft und verascht. Zur Best. des Cl-Gehalts des Mehles werden 10 g Mehl mit 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl geschüttelt und filtriert; in 10 ccm Filtrat wird das Cl bestimmt. (Chemisch Weekblad 13. 205—209. 19/2. Delft.)
SCHÖNFELD.

C. J. Koning und W. C. Mooij, *Milchuntersuchungen*. Viele Kühe liefern eine *Milch*, deren *Verhältniszahl Fett: Eiweiß* ungefähr 1 beträgt. Lange Zeit milch-

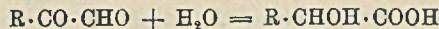
gebende Kühe liefern eine Milch mit der Verhältniszahl Fett : Eiweiß $< 0,95$. Werden die Zeitintervalle zwischen dem Melken vergrößert, so wird die Verhältniszahl Fett : Eiweiß kleiner als $0,95$. Aus dem Verhältnis F. : E. $< 0,95$ kann nicht auf eine Entziehung von Fett usw. geschlossen werden; ebensowenig ist der Schluß berechtigt, daß eine Vollmilch mit der Verhältniszahl $> 0,95$ unverfälscht ist. — Für die Best. von Fett in Milch und Milchprodd. verwendeten Vf. die folgende Methode: 30 ccm 25%ig. HCl + 20 g W. + 25 g Milch oder Yoghurt werden 15 bis 20 Min. gekocht. Die Fl. wird h. filtriert und mit h. W. nachgewaschen. Das Filter und der Rückstand werden auf dem Wasserbade getrocknet und im Soxhletapp. 2 Stdn. mit Ä. extrahiert. In kondensierter Milch wird das Fett folgendermaßen bestimmt: 10 g kondensierte Milch werden in 300 ccm lauwarmem W. gel. und mit CuSO_4 bis zu B. eines voluminösen Nd. versetzt. Nach Filtration wird der Nd. + Filter mit 30 ccm HCl und 40 g W. gekocht und in der oben angegebenen Weise weiter behandelt. — Die Gefrierpunkte von 356 Milchproben betragen im Mittel $-0,550$ bis $-0,559$. — Es können Fälle vorkommen, daß vollkommen gesunde Tiere in der Milch Streptokokken und Bakterien abscheiden. Sowohl bei einem niedrigen oder hohen Leukocytensediment, wie bei hohem oder niedrigem Katalasegehalt muß das Leukocytensediment mkr. unters. werden. Findet man im Leukocytend. noch so wenig Kokken u. Streptokokken, so muß die Milch andauernd unters. werden. (Pharmaceutisch Weekblad 53. 25—33. 8/1. 50—59. 15/1. Bussum.)

SCHÖNFELD.

A. Weich, Tabelle zur ungefähren Berechnung des Wasserzusatzes bei Milchverfälschungen. Die Tabelle wurde nach der HERZSchen Formel ber. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 19. 81—82. März-April.)

SCHÖNFELD.

Harold Ward Dudley, Die quantitative Bestimmung der Glyoxalase im Blut und einige ihrer Anwendungen. Die Glyoxalase verwandelt im Sinne des Schemas:



Methylglyoxal in Milchsäure. Doch läßt sich auf dieser Rk. keine vergleichende quantitative Methode zur Best. des Enzyms aufbauen, da die Extraktion der Milchsäure aus eiweißhaltigen Fil. Schwierigkeit machte. Es wurde daher das Phenylglyoxal, das durch die Glyoxalase in aktive Mandelsäure verwandelt wird, als Standardsubstanz für die Wirksamkeit der Glyoxalase benutzt. Die Methode besteht darin, daß man 5 ccm defibriniertes Blut auf Phenylglyoxal, dessen Konzentration $0,8\%$ nicht überschreiten darf, in Ggw. von CaCO_3 bei 37° 20—24 Stdn. einwirken läßt, das Protein ausfällt und die mit Ä. extrahierte Mandelsäure polarimetrisch bestimmt. Die Bestst. an Hunden, Rindern, Kaninchen, Schafen und Schweinen ergaben, daß der Glyoxalasegehalt des Blutes bei verschiedenen Tieren derselben Spezies unter normalen Bedingungen eine konstante Größe ist. Weiter wurde gefunden, daß Tiere mit hohem Glyoxalasegehalt große Toleranz für Zucker zeigten, während Tiere mit niedrigem Enzymgehalt im Blut den Zucker bedeutend schlechter assimilierten. (Biochem. Journ. 9. 253—59. Juni [8/5.] 1915. University of Leeds.)

FRANCK.

J. Marcusson und H. v. Huber, Geruchlos gemachte Trane und ihre Erkennung. Der Geruch der Trane beruht auf der Ggw. von Aminen (Zers. des Fischeiweißes), der Clupanodonsäure, die bis zu 20% im Trane enthalten ist, oder deren Oxydationsprodd. und von niederen Fettsäuren oder deren Estern. Neuerdings ist es gelungen, die Trane geruchlos zu machen durch nacheinander folgende Behandlung mit Mineralsäuren (Entfernen der Amine) und Erhitzen unter Luftabschluß oder in indifferenten Gasen, wobei sich die Clupanodonsäure polymeri-

siert, u. gleichzeitig niedere Fettsäuren u. deren Ester entweichen. Zur Erkennung solcher geruchlos gemachter Trane kann die Jodzahl keinen Anhalt geben, da sie infolge der Polymerisation der Clupanodonsäure unter 100 sinken kann; auch die innere Jodzahl geht nach STIEPEL (Seifensieder-Ztg. 1915. 618) kaum über 100 hinauf; die Oktobromidprobe tritt aus gleichem Grunde nicht ein. Mit voller Schärfe geben solche Trane aber die Rk. von TORTELLI und JAFFE (Chem.-Ztg. 39. 14; C. 1915. I. 336). Außerdem sind diese Trane kenntlich an ihrer hohen D. u. ihrem Flüssigkeitsgrad. Beides besitzen zwar auch Ricinusöl u. die geblasenen fetten Öle (sogen. l. Ricinusöle). Ersteres ist indessen durch seine Alkohollöslichkeit und hohe Acetylzahl (154) leicht zu kennzeichnen, letztere durch ihren beträchtlichen Gehalt an petroleumätherunlöslichen Oxyssäuren. Einige geruchlos gemachte Trane und deren Fettsäuren besaßen:

		D. ¹⁵ ₄	Flüssigkeitsgrad nach ENGLER bei 20°, W. von 20°
Geruchlos ge- machte Trane	Neutralline	0,9473	49,5
	Robbentran	0,9425	38,1
	„	0,9494	38,4
	Unbekannter Herkunft	0,9384	31,7
Geruchlos ge- machte Tran- fettsäuren	Neutrallinsäure	0,9310	18,1
	Transäure	0,9373	—
	„	0,9361	23,3
	„	0,9314	18,4

(Chem.-Ztg. 40. 249—50. 18/3. Kgl. Materialprüfungsamt.)

RÜHLE.

Ad. Beneschowsky, *Säurezahlbestimmungen im Rohfett von Ölsaaten, Zwischenprodukten und Futterkuchen*. Vf. berichtet über die Ergebnisse der Bestt. der Säurezahl in Rohfett von Ölsaaten, Ölkuchen und Zwischenprodd. Die Ergebnisse wurden mit denen von WILK (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österreich 18. 485; C. 1915. II. 976) erhaltenen verglichen. — Beobachtete Minima und Maxima von Säurezahlen der Ölsaatenfette und Ölkuchenrohffette:

	SZ.	% Ölsäure		SZ.	% Ölsäure
Sesamsaaten	1,42—8,55	0,71—4,30	Sesamkuchen	9,95—161,7	5,00—81,27
Raps, Rübsen	0,97—2,64	0,49—1,33	Cocoskuchen	5,39—24,2	2,71—12,16
Erdnüsse	1,07—25,3	0,54—12,72	Erdnußkuchen	11,3—134,7	5,68—67,70
Cocosnüsse	1,40—6,75	0,70—3,39	Leinkuchen	4,30—14,9	2,16—7,49
Leinsaat	3,05—6,60	1,53—3,32	Cottonkuchen	15,9—119,5	7,99—60,06
Sonnenblumen- kerne	2,99—8,77	1,50—4,41	Nigersaat- kuchen	10,1—26,6	5,08—13,37
Cottonsaat	4,83—12,1	2,43—6,08	Sonnenblumen- kuchen	7,52—39,9	3,78—20,05

Die Annahme, daß fettarme Kuchen säurereicher sind, als fettreiche, wurde durch die Unters. nicht bestätigt. In dieser Beziehung herrscht bei jeder Ölkuchengattung die größte Unregelmäßigkeit. Die SZ. eines Futtermittelfettes ergibt keinen direkten Maßstab für die Ranzidität. Beim Lagern nimmt der Gehalt des Fettes an freien Fettsäuren zu. Am veränderlichsten scheinen Erdnußkuchen, ferner Sesamkuchen zu sein. Ist die SZ. eines Ölkuchens ungewöhnlich hoch, so kann man daraus auf eine alte Ware schließen. Die Zunahme des Säuregehaltes beim Lagern erfolgt sehr unregelmäßig. Der charakteristische Geruch eines ranzigen Fettes ist wohl durch flüchtige SS. und aldehydartige Verb. verursacht. Durch

die Ranzigkeit wird die Acidität erhöht; die Acetyl- und Refraktometerablenkung nehmen mit der Ranzigkeit zu, die SZ. nimmt ab. Eine verlässliche Best. der freien flüchtigen Fettsäuren in Futtermitteln ist nur durch die direkte Methode möglich. Die Futtermittel können in zwei Gruppen, in säurearme u. säurereiche, eingeteilt werden. Zu den säurearmen gehören: Kürbis-, Sonnenblumen-, Raps-, Lein- und Cocoskuchen. Zu den säurereichen Futtermitteln gehören: Erdnußkuchen, die Mehrzahl der Sesamkuchen, die Mohnkuchen und die Reisfuttermehle. Bei Erdnuß- und Sesamkuchen läßt sich aus der SZ. kein Schluß auf das Alter der Ware ziehen. Reisfuttermehle sind mit seltenen Ausnahmen sehr säurereich. Die untersuchten Zwischenprodd. sind säurereicher (Ölsäuregehalt des Rohfettes: 3—13%) als die Ölsaaten. Für Ölkuchen lassen sich folgende Grundsätze aufstellen: I. Säurearme Kuchen. *Sonnenblumenkuchen*; obere Grenze für n. Kuchen: 15% Ölsäure im Fett. — *Rapskuchen*; obere Grenze: 10% Ölsäure im Fett. — *Cocoskuchen*; obere Grenze für n. Ware: 15% S. — Obere Grenze für n. *Nigerkuchen*: 15% S. im Fett; für n. *Leinkuchen* 20% S. — II. Säurereiche Kuchen. *Erdnußkuchen* mit weniger als 20% Ölsäure im Fett sind als säurearm, solche mit 20—50% S. als normal zu bezeichnen. — 80% der untersuchten *Sesamkuchen* hatten weniger als 20% Ölsäure im Fett; Kuchen mit 30—75% S. im Fett sind noch als normal zu bezeichnen. — *Reisfuttermehle* enthalten selten mehr als 60% freie Fettsäuren; der n. Gehalt an freien Fettsäuren beträgt 60—80%. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österreich 19. 103—52. März-April. K. K. Landw.-chem. Versuchstation. Görz.)

SCHÖNFELD.

Franz Erban, *Beiträge zur Bestimmung der Ricinussäure in Ölpräparaten*. Nach dem früher (vgl. S. 586) beschriebenen Verf. wurde aus 10,1 g Ricinussäure u. 1,395 g H_2SO_4 ein Rotöl hergestellt u. auf 30 g eingestellt. Aus der Analyse des Öles nach dem Verf. des Vfs. ergibt sich für die wahrscheinliche Zus. des Rotöles folgendes Schema:

1,1570 g H_2SO_4	= 11,8	Mol. anorganisch gebundene H_2SO_4	} Sulfat
1,3216 g KOH	= 23,6	„ „ „ „ KOH	
0,1760 g Ricinusöl	= 0,19	Mol. Neutralfett	
0,1260 g KOH	= 2,25	„ einseitig gebunden	}
{ 0,2203 g H_2SO_4	= 2,25	„ „ „ „	
{ 1,3005 g Diricinussäure	= 2,25	„ sulfurierte Diricinussäure	}
0,1260 g KOH	= 2,27	„ an Carboxyl	
2,3120 g Diricinussäure	= 4,00	„ unsulfurierte Diricinussäure	}
0,2240 g KOH	= 4,00	„ an Carboxyl	
0,0345 g Ricinussäure	= 20,25	„ Ricinussäure	}
1,1340 g KOH	= 20,25	„ an Carboxyl	
1,4476 g KOH	= 25,85	Mol. an H_2SO_4 gebunden	
0,8590 g KOH	= 15,33	„ vorhanden	
0,6250 g „	= 11,16	„ für Neutralfett	
1,4840 g KOH	= 26,49	Mol. neutralisiertes Öl	
0,0316 g „	= 0,56	„ Neutralfettverseifung	
0,3504 g „	= 6,25	„ Aufspaltung	
0,3820 g KOH	= 6,85	Mol. Gesamtverseifung	
1,8660 g KOH	= 33,30	„ verseift	
1,8670 g „	= 33,3	„ titrierbar	

9,8230 g Gesamtfett, berechnet

9,9363 g „ „ , gefunden

9,6775 g l. Fettsäure 0,1766 g Neutralfett	} 9,8435 g gefunden
---	---------------------

(Seifenfabrikant 36. 86—88. 9/2. 108—10. 16/2. Wien.)

SCHÖNFELD.

Ragnar Berg, *Der praktische Wert des heutigen handelsanalytischen Verfahrens zur Beurteilung von Bienenwachs*. Die Ausführungen FISCHERS (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 145; C. 1915. II. 101), werden zurückgewiesen. Polemik. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 22. 100—1. 15/4. [22/2.] Weißer Hirsch.) RÜHLE.

Franz Wohack, *Vorhandensein und Nachweis von Citronensäure im Wein*. In den Naturweinen des Küstenlandes kommt Citronensäure als n. Bestandteil vor. Zur Best. der Citronensäure kommt zurzeit nur die Methode von KUNZ (Arch. f. Chem. u. Mikroskopie in ihrer Anwendung a. d. öffentl. Verw.-Dienat 1914. Heft 6; C. 1915. I. 99) in Betracht. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 19. 53—56. Februar. K. K. Landw.-chem. Versuchsstation. Görz.) SCHÖNFELD.

W. I. Baragiola und Ch. Godet, *Widerlegung der Brauchbarkeit einiger neuerer Verfahren zur analytischen Bestimmung des Bindungszustandes einzelner organischer Säuren im Weine*. Es handelt sich um das Verf. von GAYON und LABORDE zur Trennung von freier, gebundener und veresterter flüchtiger S. im Weine (Vins, Paris 1912. S. 117) und ferner um die Verf. von ROETGEN (S. 80) u. von KUNZ (Archiv f. Chemie u. Mikroskopie 1915. Heft 3; C. 1915. II. 287). Die Widerlegung gründet sich auf die Lehren der physikalischen Chemie, die die genannten Verf. von vornherein aussichtslos erscheinen ließen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 31. 203—27. 1/4. [16/2.] Wädenswil. Chem. Abt. d. Schweiz. Vers.-Anst. f. Obst-, Wein- u. Gartenbau.) RÜHLE.

L. Adler und H. Lüers, *Über die Verwendbarkeit des Interferometers von Löwe-Zeiß im Brauereilaboratorium*. (Vgl. HABER, LÖWE, Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1393; C. 1910. II. 833.) An der Hand von Verss. wird gezeigt, daß sich das Interferometer zur Best. der Dichte von Würzen, zur Best. des Kolloidgehalts von Würzen und Bier, zur Brauwasseranalyse, zur Rauchgasanalyse usw. verwenden läßt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 39. 17—19. 15/1. 25—28. 22/1. 33—35. 29/1. 41 bis 43. 5/2. Lab. zur Förderung des Braugewerbes. Kgl. Akad. Weihenstephan.) SCHÖNFELD.

L. Heintz, *Über eine kurze Extraktbestimmung in der Gerste*. Zur Herst. des Malzauszuges wird helles Malzschrot mit 5 Tln. W. von 45° eingemaischt, 10 Min. stehen gelassen, filtriert und abgekühlt. 25 g Gerstenmehl werden mit 75 ccm Malzauszug eingemaischt, 1 Stde. auf 50° und darauf 15 Min. auf 70° erwärmt. Nach Zusatz von 20 ccm W. erwärmt man noch 15 Min. auf 70°, kocht dann 15 Min., kühlt auf 70° ab, gibt 25 ccm Malzauszug hinzu u. erwärmt nochmals 15 Min. bei 70°. Nach Abkühlen wird auf 225 g aufgewogen, filtriert und die Analyse nach bekannter Weise fortgesetzt. Der Wassergehalt der Gerste wird nach den Bonner Vereinbarungen bestimmt. (Wehschr. f. Brauerei 33. 65—67. 26/2.) SCHÖNF.

W. Cramer, *Über die Ursache und Bedeutung einer anormalen Reaktion, die beim Untersuchen von Harn auf Zucker mit Fehling'scher Lösung erhalten wurde*. An Hand eines klinischen Falles, wo der zuckerhaltige Urin bei der FEHLING'schen Probe die Ausscheidung von feinverteiltem, metallischem Kupfer ergab, hat Vf.

einige Unterss. über die Reduktion der Kupfersalze zu metallischem Kupfer gemacht. Eine solche kann bei konz. wss. Traubenzuckerlsgg. eintreten. Sie tritt noch leichter ein, wenn der reduzierende Zucker in einem Harn vorhanden ist, der in bezug auf die anderen Harnbestandteile von normaler Zus. ist, auf Grund der Tatsache, daß einige dieser Bestandteile Kupferoxyd in Lsg. halten. Klinisch ist von Interesse, daß eine solche anormale FEHLINGSche Probe eine ausgesprochene Glykosurie ohne Polyurie anzeigt, aber keinen typischen Diabetes. (Biochem. Journ. 9. 71—77. März [3/2.] 1915. University of Edinburgh.) FRANCK.

William Cramer, *Ein neuer Nachweis für reduzierende Zucker im Harn.* Der Nachweis beruht auf der Reduktion von Mercurioxyd in schwach alkal. Lsg. zu metallischem Hg. Der Grad der Alkalität spielt eine Rolle insofern, als bei größerer Alkalinität die Rk. zwar empfindlicher, aber weniger spezifisch ist. Die Lsg. wird durch Auflösen von 0,4 g gelben oder roten Quecksilberoxyds und 6 g KJ in 100 g W. hergestellt. (Die Alkalität muß für 10 cem Reagens 2,5 cem $\frac{1}{10}$ -n. S gegen Phenolphthalein als Indicator betragen.) Die auf Zucker zu prüfende Lsg. wird mit der Quecksilberlsg. gekocht und gibt in Ggw. reduzierender Zucker eine mehr oder minder schnelle Ausfällung von feinverteiltem Hg. Der Vf. rühmt der Methode folgende Vorzüge nach: Die Rk. ist frei von den Fehlerquellen der FEHLINGSchen Lsg. bei Reduktion durch Harnsäure oder Kreatinin. Sie läßt sich namentlich bei kleinen Zuckermengen leichter als die NYLANDERSche Probe ausführen. (Biochem. Journ. 9. 156—60. März [20/2.] 1915.) FRANCK.

W. C. de Graaff, *Ammoniak und Aminosäuren im Harn.* Vf. hat die Methode von BONNEMA (Chem.-Ztg. 39. 519; C. 1915. II. 490) zur Best. von NH_3 u. Aminosäuren im Harn in folgender Weise abgeändert: In einem Rundkolben werden von dem aus 10 cem filtrierten, eiweißfreien Harn, 0,5 g Na_2CO_3 und 30 cem A. bestehenden Gemisch 30 cem abdestilliert und in 10 cem $\frac{1}{10}$ -n. S. aufgefangen. Das Destillat wird gegen wss. Alizarinlsg. titriert. 10 cem Harn werden nach Zugabe von 10 cem neutralisiertem Formol mit $\frac{1}{10}$ -n. Lauge gegen Phenolphthalein titriert. Die Differenz zwischen den beiden Bestst. entspricht den in Form von Aminosäure vorliegenden N-Gehalt des Harnes. (Pharmaceutisch Weekblad 52. 1777—81. 18/12. 1915. Leiden.) SCHÖNFELD.

E. Weidenkaff, *Über die Anwendbarkeit von Trockenhefe für die Untersuchung von Harnzucker.* (Vgl. BOLLAND u. KRAUSZ, S. 347.) Vf. bemerkt, daß er bereits im Jahre 1911 die Verwendung von Trockenhefe zur Traubenzuckerbestimmung empfahl. (Chem.-Ztg. 40. 225. 11/3. München.) SCHÖNFELD.

A. Bolland, *Über die Anwendbarkeit von Trockenhefe für die Untersuchung von Harnzucker.* Vf. hat in der ihm zugänglichen Literatur über die Verss. von WEIDENKAFF nichts gefunden. (Chem.-Ztg. 40. 225. 11/3. Krakau.) SCHÖNFELD.

L. van Itallie und J. van der Zande, *Gefährlicher Äther.* Bei der Unters. des Alkaloidgehaltes von Extrakten darf kein peroxydhaltiger Ä. verwendet werden. (Pharmaceutisch Weekblad 53. 3—6. 1/1. Leiden.) SCHÖNFELD.

O. Tunmann, *Zur Mikrochemie des Äsculins und zum Nachweis dieses Körpers in Aesculus hippocastanum L.* (Vgl. Apoth.-Ztg. 26. 812; C. 1911. II. 1384.) Zur Darst. des Äsculins behandelte Vf. selbstgeerntete und rasch getrocknete Rinde daumdicker Äste aus dem Monat Oktober eine Woche lang mit der 10fachen Menge Methylalkohol bei gewöhnlicher Temp., destillierte das Lösungsmittel ab, trocknete

den Rückstand im Wasserbade ein, nahm ihn dann zweimal mit etwa der 10fachen Menge h. W. auf, filtrierte die h. Lsg. und krystallisierte das sich beim Erkalten abscheidende Rohprod. aus A. um. F. m^{161° , Ausbeute 3,4%. Die Krystalle bilden größere und kleinere, flache Prismen; die in der Literatur erwähnten, sternförmig oder strahlig gruppierten Nadeln waren nicht aufzufinden. Die farblosen, glänzenden Krystalle leuchten bei gekreuzten Nikols lebhaft in allen Farben, haben gerade Auslöschung und sind rhombischer Natur.

Für mikrochemische Zwecke eignen sich als Krystallisationsmittel am besten Methylalkohol und Pyridin. Aus letzterem scheiden sich nach einiger Zeit baumartig vereinigte Nadeln aus. Löst man ein Äsculinkryställchen in Chlorwasser unter Erwärmen auf, so scheiden sich rasch haarförmige, baum- und strauchartig angeordnete, farblose, in dicker Lagerung gelblich erscheinende, lebhaft polarisierende Nadelchen einer Chlorverb. ab. Erwärmt man einige Äsculinkrystalle in Brombromkaliumlsg., so gehen erstere in die feinen, farblosen Nadelchen des Dibromäsculins über. Die Darst. des *Dibromäsculins* gelingt sehr leicht, indem man eine gesättigte, wss. Äsculinlsg. mit Brombromkaliumlsg. (10% Brom enthaltend) versetzt und den sich abscheidenden, flockigen, bald krystallinisch werdenden Nd. mit A. wäscht. Als Hilfsrk. kann AuCl_3 dienen. Letzteres löst nur beim Erwärmen; nach kurzer Zeit entsteht ein reichlicher, körniger und kleinkrystallinischer, tiefblauer Nd. — Die beste Rk. mit wss. Äsculinlsg. ist die oben erwähnte B. von Dibromäsculin mit Brombromkaliumlsg. Auch für den Nachweis des Äsculins in Schnitten ist sie am geeignetsten. Man beläßt die Schnitte am besten einige Stdn. unter Deckglas in dem Reagens und hellt sie dann mit Anilin auf. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 54. 45—47. 27/1. 67—70. 3/2.) DÜSTERBEHN.

L. G. Radcliffe und C. Polychronis, *Die Jodabsorption und die Neigung zur Schlammbildung einiger Mineralöle*. Vf. besprechen ausführlich die Darst. der Lsgg., die zu den 3 Verf. der Best. der Jodzahl nach HÜBL, nach HANUS u. nach WIJS benutzt werden, die Einw. der Versuchsbedingungen, insbesondere der Zeit auf die Höhe der erhaltenen Jodzahlen u. das Verhalten verschiedener Transformatoröle u. Schmieröle gegenüber den Lsgg. nach HÜBL u. nach WIJS. Bei ersteren wurde auch ein Zusammenhang zwischen der Menge des abgeschiedenen Schlammes und dem Prozentsatze des absorbierten Jods wahrscheinlich gemacht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 340—43. 31/3. Manchester School of Technology.) RÜHLE.

O. Bauer, *Verfahren zur Bestimmung der Wärmedurchlässigkeit von Geweben*. Vf. gibt ein einfaches Verf. an, das die Einordnung der verschiedensten Gewebe in eine Stufenleiter hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber dem Wärmedurchlaß gestattet u. damit einen Rückschluß auf den Schutz, den die verschiedenen Stoffe dem menschlichen Körper gegenüber Wärmeverlust durch Ausstrahlung gewähren. Das Verf. gründet sich auf die Tatsache, daß, wenn man zwischen Wärmequelle und Lötstelle eines Thermoelementes den zu prüfenden Stoff legt, der am Galvanometer abzulesende Temperaturanstieg der Lötstelle je nach Dicke und sonstiger Eigenart des Stoffes erheblich langsamer verläuft als ohne Dazwischentreten des Stoffes. Das Verf. gibt nur unter sich vergleichbare Vergleichswerte. Die hiermit bereits vorliegenden Erfahrungen lassen deutlich erkennen, wie auch RUBNER betont, daß weder die Kenntnis der Zus., noch die Best. der Dicke oder des Gewichtes der Stoffe, sondern allein der praktische Vers. etwas über das Maß des Wärmeschutzes, den ein Stoff gewährt, aussagt. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 290—305. Abt. 4. [Metallographie].) RÜHLE.

G. Herzog, *Vorschlag, betr. ein Verfahren zur Prüfung der elastischen Eigenschaften von gesponnenem Polsterhaar*. Das Verf. beruht auf dem Zusammendrücken

des Haares durch wechselnde selbsttätige Gewichtsbelastung. (Mitt. K. Landesanst. f. Wasserhygiene 33. 326—36. Abt. 3. [Papier- u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

C. Bartsch, *Die Bestimmung der Fettdichtigkeit von Pergamentersatz- und Pergamentpapieren*. Im allgemeinen wird man von einem als fett dicht bezeichneten Papier verlangen, daß es für alle in Frage kommenden Fette unter normalen Verhältnissen eine genügende Fettdichtigkeit besitzt. Für die Prüfung der Papiere war der praktische Vers. (Aufstreichen von Butter und Schweineschmalz in bestimmter Art und Weise auf das Papier) entscheidend; zur Beurteilung wird auch die Terpentinölprobe herangezogen; die Blasenprobe ist dafür ohne Bedeutung. Keines der untersuchten Papiere war absolut fett dicht. Beiderlei Papiere stehen somit an Fettdichtigkeit hinter den echten Pergamentpapieren ganz erheblich zurück. Die Fettdichtigkeit beiderlei Papiere war gegen Butter größer als gegen Schweineschmalz. (Mitt. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 33. 441—45. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

C. G. Storm und A. L. Hyde, *Anwendung der Trennung nach dem spezifischen Gewicht auf die Analyse von Bergwerkssprengstoffen*. Die Trennung von Sprengstoffen nach dem spezifischen Gewicht (durch Einbringen in Fl. von solchem spez. Gewicht, daß einzelne Komponenten in der Fl. untersinken, andere auf ihr schwimmen) zeitigt häufig recht gute qualitative Ergebnisse, indem sie zu entscheiden gestattet, welche Salze zugegen sind; sie gestattet außerdem eine annähernd quantitative Best. Das spezifische Gewicht der für eine Trennung zu verwendenden Fl. hat sich nach den spezifischen Gewichten der Salze zu richten, welche in dem zu trennenden Gemisch enthalten sind. — Der zu untersuchende Sprengstoff wird zuerst mit Ä. extrahiert, um Glycerin, Öle usw. zu entfernen, der Rückstand getrocknet, fein und möglichst schnell gepulvert, etwa 10 g des Pulvers werden in einen 100 ccm-Scheidetrichter mit breiter Bohrung des Hahnes zu 25 ccm eines Gemisches von Bromoform und Chlf. gegeben, dann werden noch etwa 25—50 ccm der Fl. zugesetzt, die am Boden sitzenden schwereren Stoffe abgelassen, der größte Teil der Fl. mehrmals zurückgegossen, der anhaftende Flüssigkeitsrest abgedampft und der Rückstand analysiert. Die Fl. im Scheidetrichter wird von dem leichteren Teil der festen Stoffe (Holzmehl, Kohlenstoffverb., leichte Salze) durch Filtrieren getrennt und kann nach Best. des spezifischen Gewichtes öfter wieder verwendet werden. Zuweilen läßt sich ein Teil der leichteren Salze von den Kohlenstoffverb. dadurch trennen, daß man die M. weiterhin mit einer Fl. von geringerem spez. Gewicht behandelt. — Es wird das Verhalten nachstehender Salze beschrieben, wenn sie in Fl. von etwas größerem oder kleinerem spez. Gewicht gebracht werden: NaNO_3 , NaCl , KNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4Cl und $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Der Unterschied der spez. Gewichte von Salz und Fl. muß mindestens 0,1 betragen. Man wählt zur Trennung zweier Salze am besten eine Fl., deren Dichte näher an dem des leichteren, als dem des schwereren Salzes liegt. — Die Brauchbarkeit des Verf. wird an zwei gebräuchlichen Sprengstoffen gezeigt. (Technical Paper 78, Dep. of the Interior Bureau of Mines Washington 1914; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 11. 7—9. 1/1.) BLOCH.

Richard Kempf, *Untersuchung über Eisengallustinten*. 14. Mitteilung: Über die gewichtsanalytische Bestimmung der Gerb- und Gallussäure. I. Das amtliche Essigester Verf. führte auch bei peinlichster Innehaltung der vorgeschriebenen Arbeitsweise nicht immer zu einwandfreien Ergebnissen (vgl. Vf., Mitt. K. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde West 31. 451; C. 1914. I. 1531). Es wurde deshalb eine Nachprüfung nötig. Über die angestellten Überlegungen u. Verss. wird eingehend berichtet.

Die Ergebnisse sind: Die nach dem Essigester Verf. gewonnenen Gerbstoffzahlen hängen bei der bisherigen Arbeitsweise erheblich von den Bedingungen des Vers. u. der persönlichen Ausführungsart ab. Die Werte fallen, bei sonst gleichen Umständen, vielfach um so höher aus, je mehr im Laufe der Analyse die Spaltung des Essigesters begünstigt wird. Sowohl *Gallussäure* als auch besonders *Tannin* halten organische Lösungsmittel (Essigester, A., Essigsäure) hartnäckig zurück. Einmal von trockenem Tannin festgehaltene Essigsäure wird selbst durch mehr als 100-stdgs. Erhitzen auf 100° im Vakuumschrank nicht mehr ausgetrieben, dagegen leicht durch Lösen in W. und Abdampfen der Lsg. zur Trockne.

Es empfiehlt sich deshalb die Essigesterextrakte ein- oder mehrmals mit W. zu behandeln, d. h. den trocknen Rückstand der Dest. in W. aufzunehmen u. die wss. Lsg. entweder gleich im Destillationskolben bei Minderdruck oder auch im Wägglas auf dem Wasserbade zu verdampfen. Bei diesem Verf. stimmen die erzielten Gerbstoffzahlen sowohl bei wss. Tanningerbssäurelsgg. als auch bei selbsthergestellten Schreib- und Urkundentinten bis auf etwa 0,5% mit der Theorie überein, während sie bisher durchschnittlich um 5% zu hoch ausfielen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 241—70. Abt. 5. [Allgem. Chemie].) RÜHLE.

Technische Chemie.

K. Reusch, *Die Industrie der Mineralsäuren*. Bericht über das Jahr 1915. (Chem.-Ztg. 40. 337—39. 15/4. 348—49. 19/4. und 374—77. 29/4.) JUNG.

K. Arndt, *Die Fabrikation von Perborat*. (Vgl. S. 871.) Nach einer kurzen Schilderung der in der Patentliteratur beschriebenen Verff. macht Vf. einige Angaben über die Darst. von Perborat durch Elektrolyse einer wss. Borax-Sodalösung. (Seifenfabrikant 36. 85—86. 9/2. Charlottenburg.) SCHÖNFELD.

Pottasche aus Feldspat. Es wird ein Verf. zur Darst. von Soda oder *Ätznatron* beschrieben, welches auf der Ausnutzung des *Feldspats* beruht. Ein Gemisch von Phosphatgestein und Kochsalz wird auf 1100° im Muffelofen erhitzt, durch den ein indifferentes Gas, wie CO₂, in langsamem Strom streicht. P u. Cl werden dabei verflüchtigt, als Rückstand bleiben Soda und Kalk. Aus dem Rückstand wird Na₂O ausgelaugt. Die zweite Phase besteht darin, daß die Phosphor- und Kohlenstoffoxydchloride über Feldspat im Muffelofen auf 600° erhitzt wurden, wobei die *Pottasche* und Aluminiumoxyd des Feldspats in Chloride übergeführt werden, und Aluminiumchlorid entweicht. Der Ofenrückstand besteht aus Kieselsäure und KCl, das letztere wird ausgelaugt. Das vorflüchtigte Aluminiumchlorid wird durch Fraktionierung von Eisenchloriden getrennt und in Ggw. von CO₂ oder SO₂ verflüchtigt, es entsteht Al₂O₃ und COCl₂, das letztere wird wieder dem Prozeß zugeführt. (Eine ausführliche Kostenberechnung folgt der Beschreibung des Verf.) (Chem. News 112. 266—68. 26/11. 1915.) JUNG.

Berge, *Wasserglasglasuren*. Festes Wasserglas wurde auf seine Verwendbarkeit als Rohglasurmaterial, bezw. alkalireiche, leicht zugängliche Fritte unters. Die Unters. ergab unter anderem folgendes. Die Verwendung von Natronwasserglas ermöglicht die Herst. Pb-freier Rohglasuren für die durchschnittliche Garbrenntemp. ordinärer Irdenware. Der technischen Verwertung der Wasserglasglasuren stehen noch Hindernisse insofern im Wege, als das mit W. angemachte Glasurgemisch infolge der durch CO₂ der Luft bewirkte baldige Abscheidung von Kieselsäuregallerte unbrauchbar wird. Die Abscheidung von SiO₂ kann durch Zusatz von CaCO₃ verzögert, nicht aber verhindert werden, da die zur Bindung der

Kieselsäure erforderliche Menge CaO die Schmelzbarkeit der Glasur zu stark beeinflussen würde. Weniger hoch silicierte Na-Silicate können wegen der leichten Löslichkeit in W. nicht verwendet werden. Wasserglasglasuren müssen ebenso wie Pb-freie Frittenglasuren in schwach reduzierendem Feuer gebrannt werden und ergeben dann einen den Bleiglasuren mindestens gleich zu bewertenden Spiegel. (Sprechsaal 49. 2—3. 6/1. 9—10. 13/1. 17—18. 20/1. Kgl. keram. Fachschule Bunzlau.)

SCHÖNFELD.

O. Bauer, *Einige Versuche mit kaltgezogenem und wieder angelassenem Flußeisen*. Abgesehen von physikalischen Prüfungen (Kugeldruckhärte, Schlag- und Zugfestigkeit) wurden auch die Säurelöslichkeit in 1% H_2SO_4 (Versuchsdauer 70 Stdn.) und Rostverss. in 1% NaCl-Lsg. (Versuchsdauer 30 Tage) angestellt. Es zeigte sich, daß der Löslichkeitsvers. ein schärferes Hilfsmittel zum Nachweise stattgehabter Erhitzung kaltgezogenen Eisens ist als die Ermittlung der Kugeldruckhärte; mit steigender Anlaßtemp. fällt die Gewichtsabnahme in 1% H_2SO_4 . Bei den Rostverss. zeigten die Einzelwerte erhebliche Schwankungen. Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen Anlaßtemp. und Stärke des Rostangriffes scheint nicht zu bestehen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 395 bis 407. Abt. f. Metallographie.)

RÜHLE.

A. Bauer, *Zur Geschichte des Bessemerprozesses*. Bemerkung über die Bedeutung der Arbeiten von ANDREAS LIELEGG (Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften in Wien vom 28. Januar u. 6. Juni 1867 u. vom 16. April 1868) über das Spektrum der Bessemerflamme. (Österr. Chem.-Ztg. 19. 67—68. 15/4. Wien.)

PFLÜCKE.

Daude, *Entzuckerung von Melasse durch Kalk mittels Auslaugung oder Elution des Zuckersaftes*. (Vgl. Vf., S. 121.) Zusammenfassende Darst. der Entw. dieses Verf. an Hand von Patentschriften u. Abbildungen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1916. 370—97. April.)

RÜHLE.

F. Schönfeld und H. Krumhaar, *Das Zumaischen von Rohrzucker und die Inversion desselben beim Werdegang des Bieres*. Unterss. über die Inversion des Rohrzuckers beim Kochen mit der Würze usw. ergaben folgendes: Bei einstündigem Kochen der Würze mit Rohrzucker findet keine Inversion statt. Bei 20° gehaltenes und mit Rohrzucker versetztes, helles, obergäriges Schlauchbier invertiert den Zucker nach 24 Stdn. Bei einem hellen, untergärigen Lagerbier ging die Inversion bedeutend langsamer vor sich. Je nach der Dauer der Pasteurisation des Bieres wird eine mehr oder weniger weitgehende Inversion hervorgebracht. (Wchschr. f. Brauerei 33. 9—11. 8/1.)

SCHÖNFELD.

Robert Heuß, *Welchen Einfluß hat eine vermehrte Hopfengabe auf den Eiweißgehalt der Würze? Bedingt speziell dieses Hopfeneiweiß eine größere Schaumhaltigkeit und Haltbarkeit des Bieres?* Vf. untersuchte, wieviel von den Hopfenbestandteilen, besonders des N-haltigen, unter bestimmten Bedingungen in W. l. sind, und wie sich diese gegen die wasserlöslichen, N-haltigen Bestandteile des Malzes verhalten. Hopfen wurde zu diesem Zwecke 1 Stde. mit W. gekocht; im Filtrat wurde der Gehalt an Eiweiß-N, an Mineralstoffen usw. bestimmt. Die Verss. ergaben, daß an Hopfeneiweiß nur sehr geringe Mengen in Lsg. gehen. Die Hauptmenge der gel. N-haltigen Bestandteile, ca. 90%, entfällt auf Nicht-eiweiß. Beim Zusammengeben gleicher Teile eines Malz- und Hopfenauszuges wird durch 1-stündiges Kochen nicht mehr Eiweiß abgeschieden, als durch die Koagulation beim Kochen allein. Durch Zusatz eines Hopfenauszuges zum Malzauszug wird die Schaumhöhe

des Malzauszuges ungefähr verdoppelt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 39. 49—52. 12/2. Wissenschaftl. Station f. Brauerei München.) SCHÖNFELD.

F. Schönfeld und H. Krumhaar, *Über das Schicksal der Monohexosen auf dem Werdegang des Bieres*. Unter den üblichen Verhältnissen der Gärührung verschwinden die *Monosen* früher aus der Würze, als die *Maltose*. Im schlauchreifen Biere findet sich keine Monose, sondern nur noch Maltose. Auch die unter Zusatz von 10% Stärkezucker hergestellten Biere enthielten keine Dextrose mehr. Wenn man aber Würzen unter Zusatz von sehr viel Rohrzucker verarbeitet, so lassen sich Monosen im vergorenen Bottichbier und selbst im gelagerten Bier nachweisen. (Wchsehr. f. Brauerei 33. 81—84. 11/3.) SCHÖNFELD.

Eugen Galitzenstein, *Gewinnung von Eisessig aus wässriger Essigsäure*. Eine Nachprüfung des Verf. von GÖHRING (DRP. 28064), nach dem die *Essigsäure* aus dem wasserhaltigen Präparat durch Extraktion mit in W. swl. Mitteln entzogen wird, ergab, daß durch die Methode, selbst wenn man das durch das Extraktionsmittel aufgenommene W. vor der Dest. mit W. entziehenden Substanzen behandelt, das angestrebte Ziel nur unvollständig erreicht wird. An Stelle der von GÖHRING vorge schlagenen Alkohole, Äther und Ester verwendete Vf. andere in W. swl. Extraktionsmittel, zur Gewinnung der Essigsäure aus der wss. Lsg. Besonders günstige Resultate erzielte Vf. mit *Chlf.*, s. *Dichloräthylen* u. a. niedrig sd. Chlorkohlenwasserstoffen. Auch *Bzl.* oder *P.Ae.* erwiesen sich als brauchbar. Zur systematischen Extraktion verwendete Vf. einen im Original beschriebenen Extraktionsapp. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 148. 4/4. Consortium f. elektrochem. Ind. Nürnberg.) SCHÖNFELD.

W. Fahrion, *Die Fettanalyse und die Fettchemie im Kriegsjahre 1915*. Fortschrittsbericht. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 137—42. 4/4. 153—61. 11/4. 169—72. 18/4.) SCHÖNFELD.

Walther Herzog, *Die Härtung der Fette*. Vortrag, gehalten in der Fachgruppe für angewandte Chemie des Niederösterreichischen Gewerbevereins. (Pharm. Post 49. 309—10. 12/4.) FÖRSTER.

Felix Fritz, *Seife aus Linoxyn*. Vf. bespricht die Eigenschaften der aus Linoxyn hergestellten Seifen. Um diese verwendbar zu machen, empfiehlt Vf., das Linoxyn im Gemisch mit anderen Ölen oder Fetten auf Seife zu verarbeiten. (Seifensieder-Ztg. 43. 212. 8/3.) SCHÖNFELD.

H. Pomeranz, *Bemerkung zu der Abhandlung von Eugen Seel und Albert Sander: „Beiträge zur Kenntnis militärischer Ausrüstungsgegenstände“*. (S. 860.) Auf die Frage, ob zur Erzeugung der fettsauren Tonerde auf der Faser durch Imprägnieren mit einer Tonerdelsg. und Behandeln mit Seife die erstere schwefelsäurefrei sein müsse, oder umgekehrt die Ggw. von etwas Al-Sulfat für den Zweck des Wasserdichtmachens nützlich wäre, geben die Verab. von SEEL und SANDER keine Auskunft (vgl. nachfolg. Ref.). (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 188. 2/5. [24/3.]) RÜHLE.

Eugen Seel und Albert Sander, *Beiträge zur Kenntnis militärischer Ausrüstungsgegenstände. Erwiderung*. Die zur Beantwortung dieser Frage (vgl. vorsteh. Ref.) nötigen Unterss. gingen über den Rahmen der gestellten Aufgabe hinaus (vgl. POMERANZ, sowie BOCHTER, Färberzeitung [LEHNE] 26. 171 u. 306). (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 188. 2/5. [11/3.]) RÜHLE.

W. Zänker und Paul Weyrich, *Einige Feststellungen über die Bildung von Schwefelsäure auf Schwefelschwarzfärbungen*. (Vgl. ZÄNKER, WEYRICH, Färber-Ztg.

24. 479; ZÄNKER, FÄRBER, Färber-Ztg. 25. 343; C. 1914 I. 503; 1914. II. 1219.) Vf. untersuchten, in Fortsetzung früherer Arbeiten, die *B. von H_2SO_4 auf Schwarzfärbungen der Schwefelsfarbstoffe auf Baumwolle*. Für die Verss. wurde Baumwollgarn mit einem Schwefelschwarzfarbstoff angefärbt. Zur Reinigung von Salzen u. freiem S wurde wiederholt mit sd. dest. W. gespült und nach Trocknen mit CS_2 extrahiert. Bei sofortiger Prüfung war diese Färbung frei von H_2SO_4 . Nach 3 Tagen konnte bereits freie H_2SO_4 nachgewiesen werden. Zur *Best. des Gesamt-S* kann die Methode von PRIEST (Ztschr. f. angew. Ch. 26. 661; C. 1913. II. 2184) angewandt werden. Jedoch muß, um die Verbrennungsark. zu verlangsamen, ein Zusatz von NH_4NO_3 gemacht werden. Diese Methode war aber bei Massenbestst. zu zeitraubend; Vf. schlägt deshalb folgende Methode zur *Best. des Gesamt-S* vor: 2,5 g der Färbung werden mit einer 2° Bé. starken NaOCl-Lsg. in der Kälte so lange stehen gelassen, bis die Baumwolle gleichmäßig weiß erscheint. Die Faser wird dann ausgedrückt und mit 50 ccm der Bleichlsg. 1 Sdte. bei 30–40° stehen gelassen. Nach Auswaschen mit sd. dest. (zweckmäßig alkal.) W. wird mit HCl angesäuert, gekocht, mit $BaCl_2$ gefällt usw. Die auf der Baumwolle befindliche freie H_2SO_4 kann durch Einlegen der Probe in $\frac{1}{100}$ -n. NaOH quantitativ entfernt werden; die H_2SO_4 wird in der NaOH-Lsg. durch Zurücktitrieren bestimmt. Bei einstündigem Erhitzen der Schwefelschwarzfärbung auf 140° ist $\frac{1}{6}$ – $\frac{1}{4}$ des im Farbstoff enthaltenen S zu H_2SO_4 oxydiert worden. Die Festigkeit des Garnes nahm dabei 65% ab. Bei diesem Erhitzen auf 140° ist eine vollständige Umwandlung des zur Oxydation neigenden S-Anteils des Farbstoffes eingetreten. Bei weiterem, selbst längeren Lagern wird kein S mehr verändert. Es tritt nur noch eine weitere Carbonisation der Faser durch die schon früher gebildete H_2SO_4 ein. Für die *Färbereipraxis* ergibt sich aus diesen Verss. die Forderung nur Schwefelschwarzfarbstoffe mit möglichst niedrigem Gehalt an leicht oxydierbarem S. zu verwenden. (Färber-Ztg. 26. 1915. Sep. v. Vf. 4 Seiten. Färberei-Schule, Barmen.) SCHÖNFELD.

Laurenz Bock, *Über Eisencyanfarben*. Wissenschaftlich wird für Fe_4 -Feoc₃ die Bezeichnung *Berlinerblau* gebraucht. In der Praxis wird vielfach noch unterschieden zwischen *Pariserblau* und *Berlinerblau*, je nach Verwendung der verschiedenen Ferrocyanalze als Ausgangsmaterialien. Die Ferrocyanfarben des Handels werden auf indirektem Wege aus Ferrosalz mit Ferrocyanalz hergestellt durch nachfolgende Oxydation des Weißteiges Feo₃-Feoc. Die Existenz eines Weißteiges der Zus. K_3Feo -Feoc ist noch nicht sicher nachgewiesen. *Turntullsblau* hat keine praktische Bedeutung mehr. *Berlinergrün* entsteht in der Blauindustrie nur durch fehlerhafte Fabrikation. Die Bezeichnung *Pariserblau* sollte durch andere Bezeichnungen ersetzt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 166–69. 18/4. [1/3.]) JUNG.

M. Wahl, *Die Fabrikation der organischen Farbstoffe durch die französische Industrie*. Vortrag, gehalten am 8. Mai 1915 in der Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 22. 334–51. November–Dezember. 1915; Ztschr. f. angew. Ch. 29. 175–78. 25/4. 186–88. 2/5. [6/3.]) PFLÜCKE.

F. Willy Hinrichsen, *Beiträge zur Theorie der Vulkanisation des Kautschuks*. Bearbeitet und vollendet von E. Kindscher.) Es wird über Verss. berichtet, die zur wissenschaftlichen Durchforschung der Vulkanisationsvorgänge, zunächst der Kaltvulkanisation, angestellt wurden. Diese wird vorgenommen, indem der Kautschuk, meist in dünnen Schichten, mit Lsgg. von Schwefelchlorür in einem geeigneten organischen Lösungsmittel während sehr kurzer Zeit behandelt wird. Wegen der Verss. im Einzelnen, sowie der theoretischen Erörterungen muß auf das

Original verwiesen werden. Vf. folgert, daß man sich den Vorgang wie folgt vorstellen kann: Beim Hineinbringen von Kautschuk in Lsgg. von Schwefelchlorür tritt wie bei allen Kolloiden Adsorption des gel. Schwefelchlorürs ein. Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich praktisch sofort ein. Als zweite Reaktionsstufe vollzieht sich mit verhältnismäßig geringer Reaktionsgeschwindigkeit die chemische Umsetzung zwischen Kautschuk und Schwefelchlorür. Das Verhältnis von adsorbiertem zu chemisch gebundenem Schwefelchlorür ändert sich daher allmählich zugunsten des letzteren u. führt zu den Erscheinungen der Nachvulkanisation. Die technische Kaltvulkanisation findet im Gegensatz zu den hier beschriebenen Vers. bei Gegenwart von Luftfeuchtigkeit statt. Es ist damit die Möglichkeit der S-Abscheidung aus Schwefelchlorür und der B. von Adsorptionsverb. gegeben. Technisch vulkanisierte Kautschukwaren sind demnach wohl am besten als Adsorptionen von S in „festen“ oder „halbfesten Lsgg.“ der vorher beschriebenen Schwefelchlorüradditionsprodd. in überschüssigem Kautschuk aufzufassen. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 407—15.) RÜHLE.

Hegel, *Über Fixierungsmittel*. Vf. bespricht die Brauchbarkeit verschiedener in der Parfümindustrie verwendeten Fixierungsmittel, insbesondere die des Benzoylbenzoats. (Deutsche Parfümerie-Zeitung 2. 40—41. 15/2.) SCHÖNFELD.

Paul Heermann, *Die in der Textilveredelungsindustrie angewandten Säuren, sowie ihre acidischen und spezifischen Eigenschaften*. Die wichtigsten hierbei angewandten SS. sind etwa: H_2SO_4 , HCl, SO_2 , HNO_3 , Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure und Citronensäure. Vf. unterscheidet zwischen den acidischen oder reinen Säureeigenschaften oder -wirkungen, d. h. die Eigenschaft, mit Metalloxyden Salze zu bilden, und den spezifischen Eigenschaften, die günstig und ungünstig sein können, je nach der Art der S. Es gehört hierher die Flüchtigkeit oder Nichtflüchtigkeit der S., die Löslichkeit der S. selbst oder gewisser ihrer Salze, ätzende Eigenschaften u. a. Die dadurch bedingten Verhältnisse werden kurz besprochen. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 337—40. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

H. Pomeranz, *Über Netzbarkeit und Unnetzbarkeit der Gespinnstfasern*. Zusammenfassende Besprechung der theoretischen Erklärung für die Unnetzbarkeit ungebleichter und mit Al-Verb. behandelter Baumwolle. Der Vf. schlägt eine wasserdichtmachende Vorpräparation bei dem Doppeldruck auf beiden Seiten eines Gewebes vor. (Färber-Ztg. 27. 97—100. 1/4. und 117—20. 15/4.) JUNG.

Paul Heermann, *Theorien der Seidenbeschwerung und ihr augenblicklicher Stand*. Zusammenfassende Beprechung. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 446—53. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

W. Herzberg, *Normalpapiere 1915*. (Vgl. Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 127; C. 1915. II. 1321.) Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse von 594 Papieren, von denen 541 den vorgeschriebenen Lieferungsbedingungen entsprachen. (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 453—60. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen].) RÜHLE.

J. W. Napier, *Die Verkokung von Kohle in Gasanstalten*. Vf. bespricht im wesentlichen die Vorzüge stehender Retorten in betriebstechnischer Hinsicht und die Zus. und Eigenschaften des damit erzielten Gases und Koks. (Journ. Soc. Chem. Ind. 35. 333—38. 31/3. [16/2.*].) RÜHLE.

R. Nübling und Herta Wanner, *Beitrag zur Selbstentzündlichkeit der Kohlen*. Bei der Behandlung pulverisierter Kohle mit Pyridin gehen die die Selbstentzündlichkeit bedingenden Teile in den Pyridinauszug. Die Verss. wurden mit Ruhr-Yorkshire- und Saarkohle ausgeführt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 58. 515—18. 4/9. 1915. Lab. des Gaswerks Stuttgart.) PFLÜCKE.

J. Marcusson, *Die Zusammensetzung der festen Kohlenwasserstoffe des Erdöls, des Paraffins und Ceresins*. Es kann hier auf die frühere Veröffentlichung (Chem.-Ztg. 39. 613; C. 1915. II. 930) verwiesen werden, die noch durch Angabe eines Arbeitsganges zum *Nachweise und Best. von Paraffin und Ceresin*, mit einer für technische Zwecke ausreichenden Genauigkeit, ergänzt wird. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 33. 415—26. Abt. 6 [Ölprüfung].) RÜHLE.

D. Holde, *Die Leitfähigkeit und elektrische Erregbarkeit von Benzin, Benzol und ähnlichen feuergefährlichen Flüssigkeiten*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3239; C. 1915. I. 186 u. 730.) Vf. hat die Entladezeiten elektrisch erregten Benzins aus Leitfähigkeit und DE. theoretisch berechnet. Auch nach dieser Berechnung liegt eine Brandgefahr bei geerdeten Leitungen und Auffangegefäßen nicht vor, weil alle Ladungen in kürzester Zeit zur Erde abgeführt werden. (Petroleum 11. 425—29. 2/2.) BYK.

Walter Friedmann, *Einwirkung von Schwefel auf Olefine unter Druck*. Asphaltbildung. Die von der Petroleumraffinerie „El Aguila“ in Mexiko verarbeiteten Erdöle, die sich infolge ihres hohen Schwefelgehaltes zur Gewinnung von Asphalt besonders eignen, geben bei der Aufarbeitung Destillate, deren Schwefelgehalt entsprechend der allgemeinen Regel mit zunehmendem spezifischen Gewicht erheblich steigt, um im Asphalt das Maximum zu erreichen. Zugleich mit den Destillaten geht Schwefelwasserstoff über. Die Destillate enthalten den Schwefel z. T. sehr fest gebunden; durch Raffination mit Schwefelsäure läßt er sich nicht vollständig entfernen. Über die Natur der Schwefelverb. sowohl in den Destillaten, wie in dem Rückstand (Petrolasphalt) war bis vor kurzem nichts bekannt. Für ihre Aufklärung kommt neben der Isolierung und Unterss. der Schwefelverb. selbst (vgl. dazu MARCUSSON, Chem.-Ztg. 39. 581; C. 1915. II. 930) die Darst. ähnlicher Körper durch Einw. von Schwefel auf KW-stoffe in Frage. Der Vf. hat daher das Verhalten von Olefinen, und zwar von Hexylen, Octylen u. Hexadecylen, beim Erhitzen mit Schwefel im Rohr untersucht. Hierbei sind neben der B. von Thiophenderivaten Polymerisationserscheinungen zu erwarten, die sich in zwei Formen abspielen können, je nachdem der Eintritt des Schwefels der Polymerisation des Olefins vorangeht oder ihr folgt. Als weiterer Reaktionsträger ist der bei der Rk. entstehende Schwefelwasserstoff anzusehen, der allein oder zusammen mit dem Schwefel seine Wrkg. ausüben kann. Hiernach ist auch eine Einw. von H_2S möglich, die zu der B. eines Dithiols $R' \cdot CH(SH) \cdot CH(SH) \cdot CH_2 \cdot R$ führen kann, das unter Abspaltung von H_2S ein ungesättigtes Mercaptan $R' \cdot CH(SH) \cdot CH : CH \cdot R$ liefern würde. Letztere Verb. sind nun zur Sulfidbildung in doppelter Weise befähigt. Einerseits kann entsprechend der Ätherbildung aus Alkoholen durch Abspaltung von H_2S aus zwei gleichen Molekülen Mercaptan ein Sulfid $(C_nH_{2n-1})_2S$ entstehen. Andererseits kann sich das Ausgangsolefin an die Doppelbindung des ungesättigten Mercaptans anlagern, und sich ein Sulfid vom Typus $(C_nH_{2n})_2S$ bilden. Als Mercaptan scheint die aus Hexylen gewonnene Verb. $C_6H_{11}S$ aufgefaßt werden zu müssen, da sie Quecksilberoxyd unter Wärmeentw. und B. eines fl. Mercaptids löst. Beim Erhitzen von *Hexylen* mit Schwefel werden folgende Verb. erhalten. Verb. $C_6H_{11}S$. Kp.₁₀ 40—41°; D.²⁰ 0,863. — Verb. $C_{12}H_{23}S$

oder $(C_8H_{13})_2S$. Kp_{10} 112—113°; D_{20} 0,882. — *Verb.* $C_{13}H_{24}S_2$, vielleicht $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(CH_3) \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH(CH_3) \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Kp_{10} 128°; D_{20} 0,907. — *Verb.* $C_{24}H_{40}S_3$. Siedet im Vakuum bei 142°. — Die zwischen 150 und 250° sd. Anteile des Reaktionsgemisches liefern rote bis dunkelrote, später braunrote, sehr viscose Prodd., aus welchen sich keine konstant sd. Fraktionen gewinnen lassen. Als Rückstand bleibt ein *Asphalt* von der Zus. $C_{24}H_{30}S_2$. — Aus *Octylen* werden folgende *Verbb.* gewonnen. *Verb.* $C_8H_{16}S$. Kp_{13} 70—71°; D_{16} 0,886. — *Verb.* $(C_8H_{16})_2S$. Kp_{13} 163°; D_{15} 0,903. — *Verb.* $C_{24}H_{42}S_2$. Kp_{13} 202°; D_{20} 0,928. — Der zurückbleibende *Asphalt* hat die Zus. $C_{24}H_{34}S_2$. — Von den aus dem *Hexadecylen* gewonnenen Prodd. läßt in reinem Zustande nur die *Verb.* $C_{16}H_{32}S$ gewinnen, die bei 188—190° unter 13 mm Druck siedet und die Dichte: D_{22} 0,927, zeigt. Die höher sd. Prodd. zers. sich beim Destillieren. Als Rückstand bleibt ein „weicher“ *Asphalt*, $C_{64}H_{106}S_5$, der wahrscheinlich ein Gemisch der *Verbb.* $C_{32}H_{64}S_3$ und $C_{32}H_{74}S_2$ ist. — Als Ausgangsmaterial für die Asphaltbildung kommen außer den Olefinen noch cyclische *Verbb.* mit Einschluß der gesättigten und ungesättigten Terpene in Betracht, während die KW-stoffe der Methanreihe wenigstens unter dem Einfluß von Schwefel unter den gleichen Versuchsbedingungen hierzu nicht in der Lage sind. (Petroleum 11. 693—97. 19/4.) SCHMIDT.

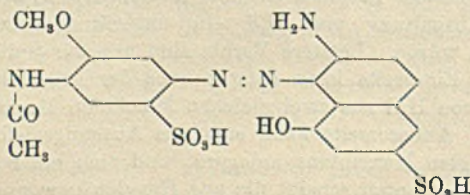
H. Diederichs, *Die Erzeugung und Verwendung flüssiger Luft zu Sprengzwecken*. Zusammenfassende Schilderung des Sprengverf. mittels fl. Luft unter Hervorhebung der Vor- und Nachteile gegenüber dem Dynamitsprengverf. (Stahl und Eisen 35. 1145—52. 11/11. 1177—81. 18/11. 1915. Aachen.) BLOCH.

C. H. Mathewson, *Metallographische Beschreibung einiger alter Peruanischer Bronzen von Machu Picchu*. (Vgl. HIRAM BINGHAM, Nation. Geogr. Mag. April 1913 u. Februar 1915.) Vf. gibt eine eingehende metallographische Beschreibung von 21 bei Machu Picchu in Peru 1912 gefundener Bronzen. Interessenten müssen auf das mit zahlreichen makroskopischen und mikroskopischen Bildern versehene Original verwiesen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 40. 525—98. Dez. [20/6.] 1915. New Haven, Conn. HAMMOND Lab. of the SHEFFIELD Scientific School. YALE Univ.) GROSCHUFF.

Patente.

Kl. 22a. Nr. 291963 vom 8/5. 1914. [13/5. 1916].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung eines Monoazofarbstoffes*, darin bestehend, daß man 4-Acetylamino-1-diazo-3-methoxybenzol-6-sulfosäure mit 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure in



schwacher saurer Lösung kuppelt. Der erhaltene Farbstoff (s. nebensteh. Formel) vereinigt klare blaurote Farbtöne, Lichtechtheit seiner Färbungen auf Wolle und Egalisierungsvermögen. Die als Ausgangsstoff dienende

4-Acetylamino-1-amino-3-methoxybenzol-6-sulfosäure läßt sich gewinnen, indem man o-Anisidin sulfiert, die Anisidinsulfosäure ($NH_2 : OCH_3 : SO_3H = 1 : 2 : 5$) mit To-

luolsulfochlorid kondensiert, das Sulfamid mit Salpeterschwefelsäure nitriert, die Toluolsulfogruppe abspaltet, die Nitrogruppe reduziert und die *Diaminoanisolsulfosäure* ($\text{NH}_2 : \text{NH}_2 : \text{OCH}_3 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 3 : 6$) in wss. Lsg. mit Essigsäureanhydrid monoacetyliert. Die S. kristallisiert aus h. W. in perlmutterglänzenden Blättchen; ihr Natriumsalz ist in k. W. sl.; die ziemlich beständige Diazoverb. scheidet sich aus konz. Lsgg. aus.

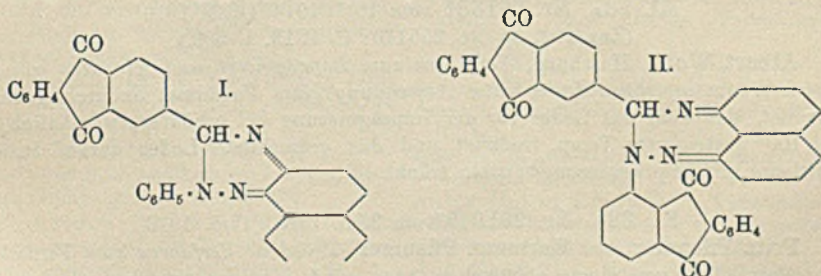
Kl. 22b. Nr. 291883 vom 4/4. 1914. [13/5. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 290540; C. 1916. I. 646.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung selenhaltiger Phthaleine und deren Halogenderivate*, darin bestehend, daß man an Stelle von Selenchloriden das *Selenoxychlorid* mit *Phthalinen* zur Umsetzung bringt. *Fluorescin* liefert ein rotes Pulver, in W. fast unl., in warmem A. ll.; Lsg. in Alkalien und in Alkalicarbonaten blaurot. Durch Halogenieren wird die Verb. in therapeutisch wirksamere Prodd. übergeführt.

Kl. 22b. Nr. 291983 vom 31/1. 1914. [17/5. 1916].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man *o-Aminoazofarbstoffe* mit *Anthrachinonaldehyden* kondensiert. Die erhaltenen Küpenfarbstoffe sind als *C-Anthrachinonyl- α -dihydrotriazine* aufzufassen. — *Benzolazo- β -naphthylamin* gibt mit *Anthrachinon-2-aldehyd* in Eg.-Lsg. das *Naphtho-N-phenyl-C- β -anthrachinonyl- α -dihydrotriazin* (I.), ein gelbes Kristallpulver; Lsg. in konz. Schwefelsäure braun; die braune Küpe mit alkal. Hydrosulfit färbt Baumwolle gelb. — Die Lsg. des *o-Aminoazofarbstoffs* aus *1-Diazoanthrachinon* und *β -Naphthylamin* in h. Nitrobenzol gibt mit der Lsg. von *Anthrachinon-2-aldehyd* in Eg. das Kondensationsprod. II., orangegelbe Nadeln, Lsg. in konz. Schwefelsäure rot; die braun-



in braunroten Tönen angefärbt, die beim Verhängen in ein chlorechtcs Orange übergehen. — Der Thioharnstoff aus 2,6-Diaminoanthrachinon stellt ein orange-farbenes Pulver dar, in Schwefelsäure gelbbraun l.; aus der rotbraunen Küpe wird Baumwolle in orangefarbenen Tönen angefärbt. — 2,7-Diaminoanthrachinon liefert einen braunroten Thioharnstoff, Lsg. in Schwefelsäure braun; die rotbraune Küpe färbt Baumwolle orange. — 3-Amino-1,2-dioxyanthrachinon (β -Aminoalizarin) gibt einen braungelben Thioharnstoff, Lsg. in Schwefelsäure braunrot; die orangefarbene Küpe färbt Baumwolle rötlichgelb.

Kl. 22a. Nr. 291894 vom 21/4. 1912. [13/5. 1916].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung gelber bis brauner schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe*. Werden Acylderivate der Amino-, Nitroamino- und Aminocarbazole und (N)-Alkyl- oder (N)-Aralkylcarbazole mit Schwefel auf höhere Temp. erhitzt, so werden gelbe, gelbolive bis gelbbraune Sulfinfarbstoffe erhalten, welche sich durch eine sehr gute Chlorecht-heit auszeichnen. Besonders geeignet für die Rk. sind die Acetylverbb. Bei der Darst. der Farbstoffe ist es zweckmäßig, der Schwefelschmelze der Acylderivate Benzidin, Tolidin oder ähnlich wirkende Stoffe oder auch die freien Aminocarbazole oder Amino-(N)-alkylcarbazol zuzusetzen, weil die Schwefelschmelze der Acylderivate mit Schwefel allein häufig zu swl. Prodd. führt. Die rohen Thiokörper sind meistens in verd. Schwefelnatriumlsg. und in alkal. Hydrosulfit wl. Zu ihrer Überführung in l. Form werden sie mit konz. Schwefelnatriumlsg. erwärmt. Die Farbstoffe färben im Schwefelnatriumbade oder aus der Hydrosulfitküpe Baumwolle wasch-, licht- und chlorecht an. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von Diacetyldiaminocarbazol, von Monoacetylamino-carbazol u. von Nitroacetylamino-carbazol (aus Nitroaminocarbazol).

Kl. 28a. Nr. 291884 vom 10/7. 1914. [13/5. 1916].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255110; C. 1913. I. 359.)

Albert Wolff, Hamburg, *Verfahren zum Imprägnieren und Einfetten von mit Chromformiat gegerbtem Leder unter Anwendung eines Vakuums*, dadurch gekennzeichnet, daß man das Leder vor der Imprägnierung bei erhöhter, allmählich bis auf 100° gesteigerter Temp. trocknet und das getrocknete Leder darauf in der Luftleere mit Imprägnierungsmitteln tränkt.

Kl. 38h. Nr. 291945 vom 26/6. 1915. [17/5. 1916].

Fritz Pfeumer und Hermann Pfeumer, Dresden. *Verfahren zum Verdichten von Holz*. Das von einem elastischen oder zähfl. Medium umgebene Holz wird vorwiegend bei Temp. von 90—150° einem allseitig wirkenden Druck ausgesetzt. Trockenes Kiefern- oder Fichtenholz (D. 0,62) ergibt bei 2-stündigem Erhitzen unter geschmolzenem Asphalt bei einem Drucke von 230 kg/qcm auf 150° ein im Schnitt schokoladebraunes Holz, D. 1,45, von hoher Polierfähigkeit.

Kl. 53i. Nr. 291911 vom 7/3. 1915. [13/5. 1916].

Friedrich Sgalitzer, München, *Verfahren zur Herstellung eines festen, haltbaren Hämoglobinpräparates aus defäziniertem Blut von Schlachtieren*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Blutfl., nachdem die in ihr enthaltenen Blutkörperchen aufgeschlossen sind, mit einem das Erstarren der Blutfl. in der Kälte verhindernden, auf das Hämoglobin nicht einwirkenden neutralen Salz, z. B. Magnesiumchlorid, versetzt. Es wird so die Abscheidung des Hämoglobins in großen, das nachherige leichte Abfiltrieren ermöglichenden Krystallen herbeigeführt.