

## Apparate.

Merle Randall, F. Russell v. Bichowsky und W. H. Rodebush, *Die praktische Anordnung des doppeltgeschalteten Potentiometers*. (Vgl. WHITE, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1856; C. 1915. I. 722.) Bei der von den Vff. beschriebenen *Potentiometeranordnung* werden die störenden thermoelektrischen Nebenwrkkg. dadurch auf weniger als 0,01 Mikrovolt eingeschränkt, daß in den äußeren Stromkreisen alle Metalle außer Kupfer vermieden werden, und das ganze Instrument eingeschlossen ist. Zur Isolierung dient Paraffin. Die Abschirmung des Instrumentes geschieht nach dem Verf. von WHITE. Galvanometer: Widerstand 30 Ohm, äußerer kritischer Dämpfungswiderstand 400 Ohm, Periode 7 Sekunden, Empfindlichkeit 4 mm/Mikrovolt (mit dem Dämpfungswiderstand in Reihe geschaltet). (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1266—70. Juli [11/4.] 1916. Berkeley, Cal. Univ. Chem. Lab.)

BUGGE.

D. Sidersky, *Das Differentialthermometer System Ruelle*. Das neue Differentialthermometer besitzt selbsttätige Regulierung; seine Skala umfaßt etwa  $7^{\circ}$ , eingeteilt in  $\frac{1}{100}$ - oder  $\frac{1}{50}$ -Grade. Der App. (Fig. 1 u. 2) läßt sich für Messungen zwischen  $-30$  und  $+300^{\circ}$  verwenden. Der obere Teil des Thermometers enthält einen Regulierungsbehälter *B* (Fig. 1), welcher die gewünschte Minimaltemp. der Skala wie folgt genau zu fixieren ermöglicht. Man erhitzt das Thermometer vorsichtig so weit, bis ein Tröpfchen Hg an der Spitze der Capillare herausperlt (Fig. 1). Hierauf kehrt man das Thermometer vorsichtig um, wobei das Hg über die Spitze der Capillarröhre hinausfließt (Fig. 2). Wenn man jetzt den App. in seine normale Lage zurückbringt, so hält die Capillare das Hg in dem oberen Teil von *B* fest, der durch die Capillare mit dem Hg der unteren Thermometerkugel in Verbindung bleibt. Der App. ist jetzt zur Regulierung vorbereitet. Angenommen, daß die Grade zwischen  $11$  u.  $18^{\circ}$  benutzt werden sollen, daß also der Nullpunkt der Skala der Temp. von  $11^{\circ}$  entsprechen soll, so rechnet man eine auf dem Thermometer verzeichnete Konstante, z. B.  $25^{\circ}$ , welche der Länge des Hg-Fadens vom Nullpunkt bis zum Ende der Capillare entspricht, zu den  $11^{\circ}$  hinzu, so daß man zur Zahl  $36$  gelangt. Man hängt den App. jetzt in eine Fl. von  $36^{\circ}$ , wartet, bis das Thermometer diese Temp. angenommen hat, gibt ihm sodann bei *B* einen leichten Stoß, damit das Hg aus dem oberen Teil von *B* in den unteren Teil dieses Behälters fällt (Fig. 1), und der App. ist reguliert. Der Nullpunkt entspricht  $11^{\circ}$ ;  $7^{\circ}$  entsprechen  $18^{\circ}$ . Eine noch größere Genauigkeit wird durch die Anbringung der SCHEURER-KESTNERSCHEN Korrekturen erreicht. (Ann. Chim. analyt. appl. 21. 149—51. 15/8. 1916.)

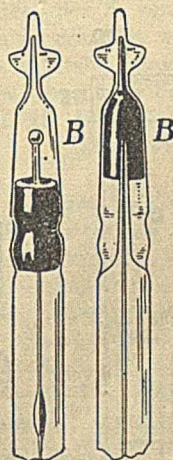


Fig. 1 und 2.

DÜSTERBEHN.

O. Dexter Neal, *Eine Flasche für die jodometrische Titration des Kupfers*. Der Glasstopfen wird zweckmäßig ersetzt durch einen Gummistopfen, durch den zwei Glasrohre (Durchmesser 5—6 mm, Länge 8 cm) gehen, von denen eines, das oben erweitert ist, für das Zugeben der Jodatlg. bestimmt ist, während das zweite den Überdruck im Innern herausläßt und so Verluste beim Schütteln vermeidet. Bewährt hat sich ferner eine Flasche mit Gummistopfen, durch den ein Rohr von 7—8 mm Durchmesser geht, das oben erweitert, unten verengt und leicht gebogen und gerade unter dem Stopfen mit einem seitlichen „Windloch“ versehen ist. Das Loch dient zum Ausgleich des Druckes und hat gleichzeitig den Zweck, den letzten Tropfen Jodatlg. beim Schütteln herunterzuspülen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1308—9. Juli 1916. Rolla, Mo. Missouri School of Mines. Chem. Lab.)

BUGGE.

James B. Mc Nair, *Neue Form für Extraktionsapparate*. Die Einrichtung des App. ergibt sich zwanglos aus Fig. 3. *B* enthält das Extraktionsgut, *BS* hebt die Extraktionsflüssigkeit, welche durch den Kühler *C* kondensiert wird, ab. *WI* und *WO* sind Kühlwasserzu- und -ablauf. *WS* bildet den Verschuß, der am besten mit *W.* oder *Hg.* je nach dem Kp. des Lösungsmittels, bedeckt wird, während *SG* zur Entnahme des Extraktes dient. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8. 838. September [22/5.] 1916. Berkeley. RUDOLPH SPRECKELS Physiolog. Lab. der Univ. für California.)

GRIMME.

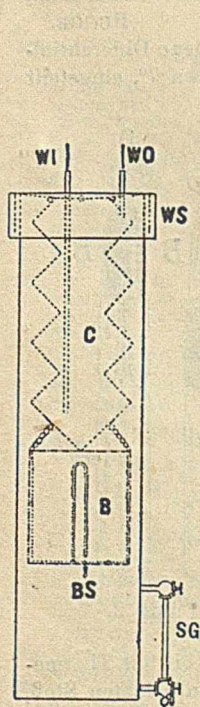


Fig. 3.

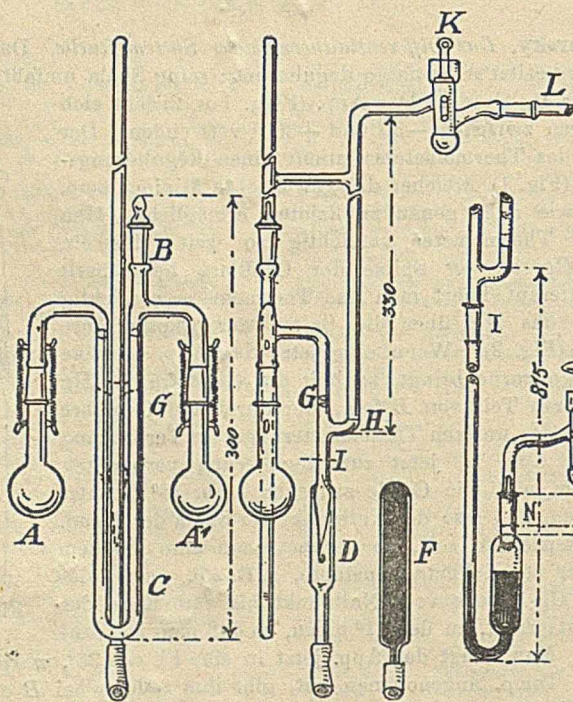


Fig. 4.

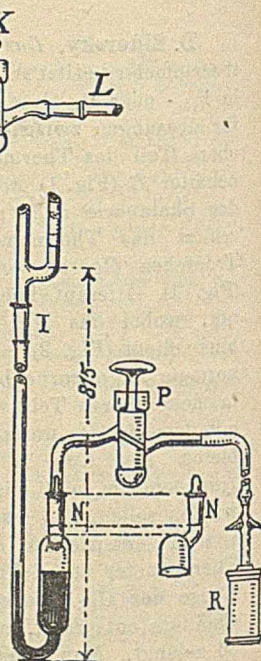


Fig. 5.

W. P. Jorissen, *Ein verbessertes Tensimeter*. Um die aus der Luftkorrektur sich ergebenden Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde folgendes Tensimeter kon-

struiert (s. Fig. 4). Die Lsgg., bei denen die Dampfspannungsdifferenz festgestellt werden soll, befinden sich in  $A$  und  $A^1$ . Manometer  $C$  ist mit Paraffinöl gefüllt.  $L$  führt zur Hg-Luftpumpe. Beim Leerpumpen läßt man den Hg-Behälter  $F$  so weit sinken, daß das Hg unter  $D$  steht. Darauf wird  $K$  geschlossen und  $F$  so weit gehoben, daß das Hg bis  $H$  steigt. Läßt man das Hg durch weiteres Heben des Behälters bis  $G$  steigen, dann ist die Verbindung von  $A$  zu  $A^1$  unterbrochen. Sobald die Spannungsdifferenz konstant geworden ist, liest man ab. Da inzwischen aus den Lsgg. in  $A$  und  $A^1$  verschiedene Luftmengen entweichen konnten, läßt man  $F$  wieder etwas sinken, wodurch die Verbindung von  $A$  zu  $A^1$  wieder hergestellt wird. Nach Heben von  $F$  liest man die Spannungsdifferenz wieder ab bis zur Konstanz. Der ganze App. steht unter  $W$ . in einem Thermostat nach HERWIG (vgl. JORISSEN, Chemisch Weekblad 11. 971; C. 1915. I. 2). Will man vermeiden, daß sich in  $D$  zuviel Luft ansammelt, so kann man das Tensimeter wie folgt abändern: Man bringt bei  $I$  einen Schliff an und ersetzt  $D$  und  $F$  durch die Einrichtung Fig. 5. Das Rohr ist so lang, daß beim Evakuieren das Hg bis  $H$  steigt. Ist das Vakuum hergestellt, und  $K$  geschlossen, so kann man mit Hilfe der Pumpe  $R$  das Hg leicht nach  $H$  oder  $G$  steigen lassen.  $P$  wird dann geschlossen und ermöglicht das Sinken des Hg unter  $G$  und  $H$ . (Chemisch Weekblad 13. 1040—43. 16/9. 1916. Leiden.)

SCHÖNFELD.

Georg von Kozicki und St. von Pilat, *Über die Verwendbarkeit des „Schukoffapparates“ für Molekulargewichtsbestimmungen*. Der in der Mineralölindustrie zur Best. des E. fester KW-stoffe übliche Schukoffapparat ist in manchen Fällen zur Molekulargewichtsbest. recht brauchbar. Die Verwendbarkeit des App. ist zwar auf Lösungsmittel mit relativ hohem E., z. B. Naphthalin, beschränkt, derselbe gestattet aber ein Arbeiten ohne Kühlbad und die Bestst. in kurzer Zeit auszuführen. Die Ausführung der Bestst. geschah in derselben Weise wie die Best. des E. von z. B. Paraffin. Eine gewogene Menge geschm. Naphthalin, dessen E. ermittelt worden ist, wird in den App. eingeführt und dann die abgewogene Substanz zugegeben. Der App. wird mit einem dicht schließenden, mit Thermometer versehenen Stopfen geschlossen und vorsichtig geschüttelt. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 423—24. 12/12. [26/10.] 1916.)

SCHÖNFELD.

Eric Sinkinson, *Analyse durch Maschine*. Es wird ein Apparat beschrieben (Fig. 6), der selbsttätig das Auswaschen von Ndd. erledigt. Er besteht aus einem Wagebalken, dessen einer Arm einen Ring zur Aufnahme eines Trichters, dessen anderer Arm ein verstellbares Gegengewicht und einen elektrischen Kommutator trägt. Auf der Säule ist oberhalb des Wagebalkens eine Tafel befestigt, die zwei Elektromotoren trägt ( $B$  und  $C$ , Fig. 7), deren einer mittels eines besonders konstruierten Hg-Ventils den Wasserzufluß zu einer Wasserauslaßspitze regelt die durch den anderen Motor in drehende Bewegung versetzt wird. Beide Motoren werden durch den Kommutatorarm  $A$  (Fig. 7) derart mit Strom versorgt, daß, wenn die Trichterseite des Wagebalkens hoch steht, der Zufluß des W. (h. oder k.) selbsttätig der Schwere folgend durch die sich drehende Auslaßspitze vor sich geht, die somit das W. rund um den Rand des den Nd. enthaltenden Filters verteilt. Das Gegengewicht am anderen Wagebalken wird derart angebracht, daß der Trichter, wenn er genügend W. enthält, heruntersinkt, wodurch der Wasserzufluß abgeschnitten wird. Indem das W. abtropft, hebt sich der Trichter wieder, bis der Zufluß des W. wieder beginnt. Das Hg-Ventil besteht aus einer Glasbirne (Fig. 8), die ein Einlaßrohr  $C$  besitzt, das bis zum Boden reicht u. bei senkrechter Stellung der Birne ( $A$ ) durch Hg verschlossen wird; bei wagerechter Lage ( $B$ ) ist es geöffnet und gestattet dem W. den Eintritt, das durch  $D$  wieder austritt. Das

Ventil ist mit dem drehbaren Motor *B* (Fig. 7) derart verbunden, daß es durch diesen je nach der Stellung des Kommutatorarmes *A* (Fig. 7) in senkrechte oder wagerechte Lage gebracht wird; die Bewegung des Motors wird in jeder Richtung angehalten, durch eine Drehung der Rolle *O*, die mit dem Ventil verbunden ist

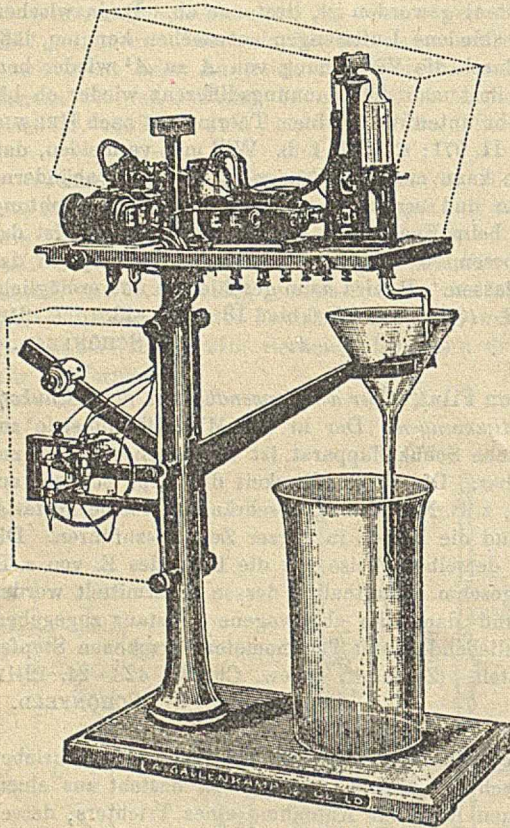


Fig. 6.

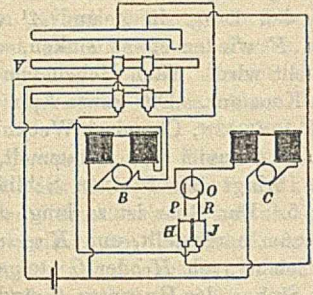


Fig. 7.

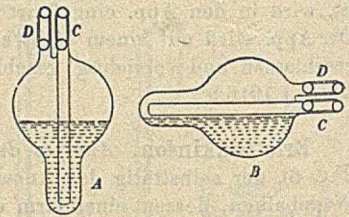


Fig. 8.

und 2 Stahlkontakte *P* u. *R* trägt, die abwechselnd in die Hg-Behälter *H* und *J* tauchen, so daß, während einer außer Kontakt ist, der andere fertig zur Vermittlung der rückläufigen Bewegung ist, sobald der Kommutator seine Lage wechselt. (Chem. News 114. 170—72. 6/10. 1916. South Kensington. Imp. College of Science and Technology.)

RÜHLE.

**F. Boericke**, *Bequemer Filtrierapparat zur Zuckerbestimmung mittels elektrolytischer Kupferabscheidung*. Die Saugflasche trägt an Stelle des Stopfens mit dem ALLIHNschen Röhrchen eine eingeschlifene Glaskappe mit einem Filtrierröhrchen in Form des ALLIHNschen oder BUNGESchen, und ein mit Glashahn versehenes Glasrohr; beide Teile sind in der Glaswand der Kappe verlaufend eingeschmolzen. Es wird zunächst wie bisher verfahren. Nach dem Auswaschen des Nd. u. Öffnen des Hahnes hebt man die Kappe ab u. setzt sie auf ein mit Glasschliff versehenes

Elektrolysglas; mittels  $\text{HNO}_3$  führt man nun den Nd. in dieses Glas über. Der als DRGM. Nr. 654157 geschützte Vakuumfiltrieraufsatz wird mit Saugflaschen und Elektrolysenbechern von der Firma Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf in Berlin N. 39, Scharnhorststr. 22, geliefert. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Geußmittel 32. 570—71. 15/12. [12/10.] 1916. Dresden.) RÜHLE.

G. Frerichs, *Neue Laboratoriumsöfen für Gasheizung nach Frerichs und Normann*. Vf. hat in Gemeinschaft mit NORMANN einige neue Heizvorrichtungen konstruiert, mit denen eine große Ersparnis an Gas zu erzielen ist. — 1. *Tiegelglühofen*. In den Ofen (Fig. 9) ist ein kleiner Glühofen nach HUGERSHOFF (Fig. 10) eingesetzt, der aus feuerfester M.

besteht. Der mittlere Teil des Einsatzes besteht aus einem Ring mit drei nach innen vorspringenden Nasen, durch die der Tiegel gehalten wird. Die Glocke des Einsatzes verhütet bei analytischen Arbeiten ein Hineinfallen von Teilchen der Steine. Der Innenraum des Ofens ist so groß, daß ein Tiegel von etwa 6—8 cm Höhe u. 7 cm Durchmesser darin geglüht werden kann. Zum Erhitzen höherer Tiegel wird der Ofen durch Auflegen eines Ringes aus der gleichen Masse um etwa 5 cm erhöht. Mit

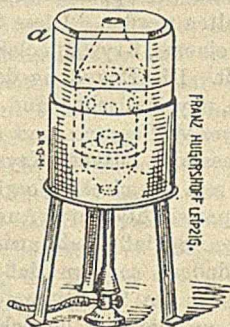


Fig. 9.



Fig. 10.

einem kleinen TECLU-HUGERSHOFFSchen Brenner erzielt man in dem Ofen leicht eine Temp. von 1050—1100°.

2. *Tiegelofenbank*. Bei dieser Vorrichtung (Fig. im Original) dient in einem mit 4 Füßen versehenen Mantel aus Eisenblech eingesetzter Stein als Träger von 2 oder mehr der Glühöfen nach HUGERSHOFF. Die Bank ist hauptsächlich für analytische Arbeiten bestimmt und ersetzt vollkommen einen Gebläsebrenner. Ohne Glocke läßt sich die Bank zum einfachen Glühen von Tiegeln und Schalen benutzen. — Die neuen Öfen sind der Firma FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, durch DRGM. geschützt. (Apoth.-Ztg. 31. 622. 20/12. 1916. Bonn.) DÜSTERBEHN.

L. Neumayer, *Ein Ballonpipettensauger aus Gummi*. Beschreibung einer Ballonpipette für Arbeiten mit infektiösem Material. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 78—79. 18/1. Aus der militärärztlichen Akademie in München.) BORINSKI.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Edmund O. von Lippmann, *Chemisches und Technologisches aus kunstgeschichtlichen Quellenschriften. II. Theophilus Presbyter*. (I.: vgl. Chem.-Ztg. 40. 3; C. 1916. I. 908.) Vf. bespricht die „*Schedula diversarum artium*“ des genannten Vfs., der darin vermutlich am Ende des 11. Jahrhunderts alles zu beschreiben beabsichtigte, was Italien, Frankreich, Deutschland und Griechenland auf dem Gebiete der Künste und Kunstgewerbe zu leisten vermochten. Im Vordergrund stehen die kunstgewerblichen Arbeiten aus den Metallen, deren Gewinnung nur angedeutet, deren Verarbeitung aber ausführlich beschrieben wird. Ihrer Beschreibung

reihen sich an die Glas- und Tonwaren, ferner die Farbstoffe und Bindemittel.  
(Chem.-Ztg. 41. 1—4. 3/1. 30—32. 10/1.)

RÜHLE.

Irving Langmuir, *Die Konstitution und die fundamentalen Eigenschaften der festen und flüssigen Körper*. I. Feste Körper. Vf. erörtert die Bedeutung der BRAGGSchen Arbeiten über *Krystalstruktur* vom Standpunkte des Chemikers und in Hinsicht auf ihre Beziehungen zu den Konstitutionstheorien von WERNER, STARK, J. J. THOMSON und LEWIS. Feste polare Verbb. bestehen im allgemeinen aus Atomen, die durch sekundäre oder Restvalenz zusammengehalten werden. Der ganze Krystall ist als Einzelmolekül aufzufassen. Feste nichtpolare Verbb. bestehen im allgemeinen aus „Gruppenmolekülen“, in denen die Atome durch primäre Valenz zusammengehalten werden. Diese Gruppenmoleküle werden ihrerseits durch sekundäre Valenz zu einem „Krystallmolekül“ zusammengehalten, das die gesamte feste Masse einschließt. Die Einteilung der zwischen den Atomen oder Molekülen wirkenden Kräfte in „physikalische“ und „chemische“ Kräfte hält Vf. für ungerichtet; nach seiner Auffassung sind alle diese Kräfte chemischer Natur, und Verdampfung, Kondensation, Lösung, Krystallisation, Adsorption, Oberflächenspannung usw. sind alles rein chemische Vorgänge. Aus einer Betrachtung der spezifischen Wärme, Kompressibilität, des Ausdehnungskoeffizienten u. anderer Eigenschaften zieht Vf. den Schluß, daß zwischen den *Atomen fester Körper* keine Zusammenstöße stattfinden, sondern daß die Atome sich unter dem Einfluß von anziehenden und abstoßenden Kräften um Gleichgewichtslagen bewegen. Aus der Wärmeleitfähigkeit kann die Zeit berechnet werden, die ein Atom braucht, um mit seinen Nachbaratomen ins Wärmegleichgewicht zu kommen („time of relaxation“); man erhält für sie der Größenordnung nach den Wert  $10^{-14}$  bis  $10^{-7}$  Sekunden, der annähernd identisch ist mit dem Wert, zu dem man nach einer anderen unabhängigen Methode (aus der Verdampfungsgeschwindigkeit im Vakuum) gelangt. Diese Zeit ist sehr klein im Vergleich zu der Zeit, die ein Atom braucht, um eine einzelne Oszillation um eine Gleichgewichtslage zu machen; die Oszillationen werden demnach sehr stark gedämpft. Aus einer Überlegung, die von der *Kompressibilität* ausgeht, ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die anziehenden Kräfte zwischen Atomen im allgemeinen eine höchste Intensität erreichen, wenn der Abstand zwischen benachbarten Atomen in festen Körpern um etwa  $0,6 \times 10^{-8}$  cm ( $10$ — $30\%$  des n. Atomabstandes) vermehrt wird.

Die Oberflächen fester Körper enthalten mehr potentielle Energie als die entsprechende Anzahl von Atomen im Innern. Da diese potentielle Energie wahrscheinlich elektromagnetische Energie im Feld zwischen den Atomen ist, so sind die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte an der Oberfläche stärker als im Innern. Dieses starke Oberflächenkraftfeld — ungesättigte chemische Affinität — ist eine der Ursachen der Erscheinungen der *Kondensation* u. *Adsorption*. Aus der kleinen „Relaxationszeit“ und aus dem Umstande, daß ein sich der Oberfläche näherndes Atom von vielen Atomen angezogen, später aber von wenigen abgestoßen wird, ist zu folgern, daß die Oberfläche fester Körper sich in bezug auf die Zusammenstöße von Molekülen, die an die Oberfläche anstoßen, fast ganz unelastisch verhalten. Infolgedessen kondensiert sich fast jedes Mol. oder Atom, das an eine feste Oberfläche trifft, einerlei, welche Temp. herrscht. Während der Kondensation wird es an der Oberfläche durch Kräfte festgehalten, die denen ähnlich sind, welche die festen Körper zusammenhalten (primäre oder sekundäre Valenz). Bei höheren Temp. kann unmittelbar auf die Kondensation *Verdampfung* folgen; bei tieferen Temp. bleibt das kondensierte Atom oder Mol. als solches bestehen. Im allgemeinen ist die Verdampfungsgeschwindigkeit in einer Substanz im hohen Vakuum

mit dem Druck  $p$  des gesättigten Dampfes durch die Gleichung  $m = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} p$

verbunden. Ausnahmen von dieser Regel bilden wahrscheinlich — aus Gründen, die im Original näher behandelt werden — roter Phosphor u. einige andere Substanzen.

Der Mechanismus der *Dissoziation* einer festen Substanz wie  $\text{CaCO}_3$ , wird eingehend erörtert. Vf. zeigt, daß die Rk., wenn nach der Phasenregel getrennte Phasen von bestimmter Zus. vorhanden sind, ausschließlich an den Grenzen dieser Phasen vor sich gehen muß. Diese kinetische Auslegung der Phasenregel zeigt klar den Unterschied zwischen Rkk., in denen feste Lsgg. gebildet werden, und solchen, in denen gesonderte Phasen auftreten. Diese Theorie erklärt auch die Erscheinung, daß Krystalle mit Krystallwasser häufig nur dann verwittern, wenn sie geritzt werden, und daß gründlich entwässerte Krystalle manchmal nur äußerst schwer Feuchtigkeit absorbieren. — Die *Adsorption* ist eine unmittelbare Folge des Umstandes, daß zwischen der Kondensation und der darauffolgenden Verdampfung der Moleküle eine gewisse Zeit vergeht, so daß es zu einer Anhäufung der Moleküle in der Oberflächenschicht kommt. Die adsorbierte Substanz kann an der Oberfläche entweder durch primäre oder durch sekundäre Valenz festgehalten werden; in beiden Fällen handelt es sich um einen chemischen Vorgang. — Die Wrkg. eines typischen *Katalysatorgiftes* hängt von der B. eines sehr beständigen Films ab, der die Oberfläche des Katalysators in Atomdicke überlagert. Die chemische Aktivität jeder festen Oberfläche ist abhängig von der Natur, der Anordnung und räumlichen Ausdehnung der Atome, welche die Oberflächenschicht bilden. Zwischen der chemischen Aktivität einer Oberfläche und ihrer Fähigkeit, Elektronen (Thermionen oder Photoelektronen) zu emittieren, besteht ein sehr enger Zusammenhang.

Vf. entwickelt schließlich diese Theorie der heterogenen Rkk. in quantitativer Hinsicht und kommt zu einem „Oberflächenwirkungsgesetz“, das dem Massenwirkungsgesetz entspricht, ohne aber mit ihm identisch zu sein. Diese Theorie steht im Einklang mit REICHINSTEINS Hypothese der konstanten Summe. Ihre Anwendung auf heterogene Gasrkk. und Enzymwrkkgg. wird näher besprochen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2221—95. November [5/9.] 1916. Schenectady, N. Y. General Electric Co. Research Lab.)

BUGGE.

E. Ariès, *Über die Bestimmung der freien Energie mit Hilfe der Clausiusschen Zustandsgleichung*. Mit Hilfe der CLAUDIUSschen Zustandsgleichung läßt sich, wie Vf. zeigt, in einfacher Weise die freie Energie als Funktion von Volumen u. Temp. ausdrücken. Die freie Energie in dieser Form ist eine der vier Funktionen von MASSIEU, die gestatten, sämtliche thermodynamischen Eigenschaften der Substanz abzuleiten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 737—41. 11/12. 1916.)

BYK.

Carlo Viola, *Über die Phasenregel von Gibbs*. Sieht man homogene mechanische Gemische als einheitliche Phasen an, so gilt für das Gleichgewicht derartiger Phasen untereinander die Phasenregel von GIBBS, vorausgesetzt, daß die mit der Existenz des Systems verträglichen Transformationen sich reversibel vollziehen. Der Satz ist von Interesse für die Theorie der Mischkrystalle. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 245—51. 14/10. 1916.)

BYK.

C. Viola, *Über Mischkrystalle  $(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$* . (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 23; C. 1916. II. 1185.) (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmt D. und Krystallform von  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Er findet, daß die Krystalle auch in einer trockenen Atmosphäre erst nach Tagen verwittern. Im Gegensatz dazu tritt die

Verwitterung bei Krystallen von  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , die ebenfalls bzgl. D. u. Krystallform genau gemessen werden, bereits nach wenigen Minuten ein. Aus einer Lsg. von 26,40 g  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  und 14,84 g  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  in 100 g Lsg. werden Mischkrystalle erhalten, die aus 58,70%  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  u. 41,30%  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  bestehen. Sie verwittern mit einer Geschwindigkeit, die zwischen derjenigen bei den beiden reinen Krystallen liegt. Dabei tritt die Verwitterung nicht gleichmäßig auf der ganzen Oberfläche, sondern strichweise ein, offenbar an denjenigen Stellen, wo das Zinksalz zutage liegt. Vf. schließt hieraus, daß in dem Mischkrystall keine eigentliche feste Lsg. vorliegt, sondern daß dieser aus abwechselnden Schichten der beiden Komponenten aufgebaut ist. Er leitet thermodynamisch ab, daß auch in solchen Fällen Dampfdruckerniedrigungen der Spannung des Krystallwassers zu erwarten sind, sowie auch die übrigen Eigentümlichkeiten der Lsgg. Dies folgt, sobald man eine Oberflächenenergie an den Grenzschichten der beiden Salze annimmt. Die Frage der festen Lsgg. wird auch vom Standpunkt der durch die LAUESchen Röntgenbilder vertieften Raumgittertheorie aus beleuchtet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 285—99. 5/11. 1916.) BYK.

Gertrud Kornfeld, *Ein Beitrag zur Frage der Überschreitungserscheinungen.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 36. 865. 941; C. 1916. I. 650. 651.) Krystallisation unterkühlter Schmelzen und übersättigter Lsgg. in Temperaturgebieten, in denen nicht immer Erstarrung eintritt, wird vielfach nicht als spontane Krystallisation aufgefaßt, sondern als durch unl. Partikel veranlaßt. Diese Annahme schien durch die Beobachtung gestützt, daß verschiedene Proben derselben unterkühlten Schmelze unter gleichen Bedingungen zu ganz verschiedenen Zeiten erstarren. Bei längeren statistischen Beobachtungen einer sehr großen Zahl (ca. 1000) von Proben des gleichen *Salols* (F. 41°) verhielten sich diese meistens gleichartig, und nur bei einem sehr kleinen Bruchteil schien die Mitwirkung unl. Partikel möglich. (Monatshefte f. Chemie 37. 609—33. 14/11. [25/4.\*] 1916. Prag. Physik.-chem. Inst. d. Deutschen Univ.) GROSCHUFF.

H. E. Boeke, *Über Vierstoffsysteme.* Vf. gibt eine Darst. der wesentlichen Züge des *Krystallisationsverlaufes in Vierstoffsystemen* bei konstantem Druck und variabler Temp. an Hand zahlreicher graphischer Darst. — Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 203—22. 30/11. [20/9.] 1916. Frankfurt a. M. Mineralog.-petrogr. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Marks Neidle, *Die Temperaturwirkung bei der Dialyse und ein einfacher Schnelldialysator.* Die Geschwindigkeit der *Dialyse* hängt ab von der Natur der Membran, von dem Flächeninhalt der Membran, der sich beiderseits in Berührung mit der Fl. befindet, von dem Konzentrationsunterschied der diffusionsfähigen Substanzen zu beiden Seiten der Membran in den Fl., u. von der Temp. der äußeren und inneren Fl. Große Mengen organischer Hydrosole, die nur winzige Mengen Elektrolyt enthalten, lassen sich in verhältnismäßig kurzer Zeit herstellen, indem man eine Pergamentpapiermembran von etwa 1 l Fassungsvermögen in ein 2 l-Becherglas hängt, das rund 1 l der zu dialysierenden Lsg. enthält. Man läßt dest. W. in annähernd konstantem Zufluß in die Membran laufen und hält sie mittels eines automatischen Syphons etwas mehr als bis zur Hälfte gefüllt. Die kolloidale Lsg. im Becherglas wird auf die gewünschte Temp. (70—90°) erhitzt. Die Wichtigkeit der Temperatur geht daraus hervor, daß man auf die beschriebene Weise in 20 Tagen ein *Ferrihydroxydsol* von hoher Reinheit erhalten kann, zu dessen Herst. man in der Kälte 6 Monate braucht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1270—72. Juli. [17/4.] 1916. Pittsburgh. Pa. Univ. School of Chem.) BUGGE.



N. Edward Loomis und Merle B. Meacham, *Eine Untersuchung der  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure-Kalomelektrode*. Vf. führten eine genaue Messung der EMK. des Systems  $H_2$ -Pt-0,1-n. HCl- $Hg_2Cl_2$ -Hg bei 25° aus, um durch einen Vergleich des hierbei erhaltenen Wertes mit dem entsprechenden Wert der Zelle  $H_2$ -Pt-0,1-n. HCl || 0,1-n. KCl- $Hg_2Cl_2$ -Hg unter Eliminierung des Kontaktpotentials die relativen Potentiale der 0,1-n. HCl- und der 0,1-n. KCl-Kalomelektrode zu bestimmen und dadurch den relativen Dissoziationsgrad der beiden Elektrolyte zu ermitteln. Für das Potential des Systems  $H_2$ -Pt-0,1-n. HCl- $Hg_2Cl_2$ -Hg wurde der Wert  $0,3988 \pm 0,0002$  Volt erhalten. Die Änderungen der EMK. dieses Systems sind wahrscheinlich auf eine chemische Veränderung der Kalomelektrode zurückzuführen, die eine Zunahme des Potentials mit der Zeit zur Folge hat. Aus den Verss. ergibt sich, daß innerhalb der Versuchsfehlergrenzen, wahrscheinlich innerhalb 1%, Salzsäure u. Kaliumchlorid in  $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. gleich stark dissoziiert sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2310—16. Nov. [8/8.] 1916. Lafayette. Ind. Purdue Univ. Dep. of Chemistry.)  
BUGGE.

N. Edward Loomis und S. F. Acree, *Die Wirkung des Druckes auf das Potential der Wasserstoffelektrode*. Verss. über den Einfluß des Partialdruckes des Wasserstoffs auf das Potential der Wasserstoffelektrode ergaben, daß in der Nähe des Atmosphärendruckes die Änderungen durch die Formel  $E = RT/2F \log n H_2/H'_2$  ausgedrückt werden können, worin  $H_2$  und  $H'_2$  die Partialdrucke bedeuten. Die durchschnittliche Potentialänderung betrug 0,00001751 Volt pro mm; dieser experimentell gefundene Wert ist nur um 0,3% größer als der mit Hilfe der angegebenen Formel berechnete Wert (0,00001746 Volt/mm). — Fünf Versuche mit dem System  $H_2$ -Pt-0,1-n. HCl-0,1-n. KCl- $Hg_2Cl_2$ -Hg gaben ein Potential  $0,42723 \pm 3$ ; dieser Wert steht in guter Übereinstimmung mit dem Durchschnitt früher erhaltener Werte u. mit denen BJERRUMS (0,4272). (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2391 bis 2396. November. [28/8.] 1916. Madison. Wis. Univ. of Wisconsin. Lab. for Chem. of Forest Prod.)  
BUGGE.

Elena Freda, *Über die Änderung des elektrischen Widerstandes eines der Wirkung eines Magnetfeldes unterworfenen Leiters*. II. (Vgl. S. 361.) Bei diamagnetischen Substanzen vom Typus des Bi stimmen wenigstens qualitativ die aus der Annahme der rein magnetischen Beeinflussung der Elektronenbewegung hergeleiteten Resultate für die Elektrizitätsbewegung senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien mit den Beobachtungen überein. Um mit Sicherheit zu entscheiden, ob eine Änderung der spezifischen elektrischen Eigenschaften der Substanz im Magnetfelde zu entbehren sei, sind die vorliegenden Experimentaldaten nicht genau genug. Für die Elektrizitätsbewegung parallel den Kraftlinien gestattet die skizzierte Theorie nicht, die beobachtete Widerstandsvermehrung abzuleiten. Immerhin braucht man hier auch noch keine wirkliche Änderung der spezifischen Konstanten anzunehmen, sondern die mangelnde Übereinstimmung kann auch daher rühren, daß die Voraussetzungen der Theorie nur unvollkommen erfüllt sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 142—49. 16/7. 1916.)  
BYK.

Carl Benedicks, *Eine neue, die Thermoelektrizität und die thermische Leitfähigkeit der Metalle betreffende Erscheinung*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 162. 979; C. 1916. II. 447.) Auf Grund seiner Agglomerationshypothese (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1526; C. 1913. II. 202) nimmt Vf. an, daß in einem homogenen, ungleichmäßig erwärmten Metall starke elektrische Ströme auftreten und durch den THOMSONSchen Effekt einen beträchtlichen Wärmetransport hervorgerufen. So kommt das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz von der Proportionalität der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit zustande. Diese ist aber hiernach

nur eine angenäherte Regel, kein genaues Gesetz. Zum experimentellen Beweis hierfür zeigt Vf., daß ein massiver Cu-Zylinder und ein Bündel Cu-Drähte von gleichem Gesamtquerschnitt, die also das gleiche elektrische Leitvermögen besitzen, ein sehr verschiedenes thermisches Leitvermögen haben, und zwar leitet das Bündel thermisch bedeutend schlechter als der massive Zylinder. Die vorausgesetzten elektrischen Ströme werden direkt nachgewiesen und ergeben sich von der für einen inversen Effekt des THOMSONSchen Effekts erforderlichen Größenordnung. Der neue Effekt ist so stark, daß man mit seiner Hilfe einen thermischen Motor konstruieren kann. Er tritt neben diejenigen von SEEBECK, PELTIER und THOMSON. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 751—53. 11/12. 1916.) BYK.

**C. del Lungo**, *Thermodynamische Ableitung der Avogadroschen Regel*. Vf. geht von dem Lehrsatz von GIBBS aus, nach welchem die Entropie eines Gasgemisches die Summe der Entropien der Komponenten ist, wenn jedes der beiden Gase bei der gleichen Temp. den Gesamttraum der Mischung füllt. Hieraus läßt sich ableiten, daß zwei gemischte Gase innerhalb ihres Gemisches eine von der des Gemisches verschiedene Eigentemp. haben. Daraus folgt dann aber das Postulat von CLAUSIUS, daß in Gasen gleicher Temp. die mittlere molekulare Energie die gleiche ist, und damit auch die Regel von AVOGADRO und das Gesetz von GAY-LUSSAC. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 322—26. 5/11. 1916.) BYK.

**M. Padoa und L. Mervini**, *Temperaturkoeffizienten der Wirkung monochromatischer Belichtung auf photographische Platten und Papiere*. (Vgl. PADOA u. ZAZZARONI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. I. 808; C. 1916. II. 714.) Die Platten oder die Papiere werden in einer evakuierten geschwärzten Röhre belichtet, die mit Hilfe eines Spiegels gestattet, die lichtempfindliche Schicht zu bestrahlen. Die Röhre kann in ein DEWARSches Gefäß eingesenkt werden. Bei den Platten wird bei +15' und bei -85° in verschiedenen monochromatischen Lichtern die Zeit bestimmt, die dazu nötig ist, um eine bestimmte Schwärzung bei der Entwicklung zu erzielen. Es ergibt sich unabhängig von der Farbe (Rot bis Violett) ein Temperaturkoeffizient von 1,05. Die Papiere werden bis zu einer bestimmten direkten Schwärzung belichtet. Hier tritt eine deutliche Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten von der Farbe hervor. Er beträgt für ultraviolettes Licht 1,19, für blaues 1,07. Seine Zunahme mit zunehmender Wellenlänge entspricht den Beobachtungen der Vff. bei anderen photochemischen Vorgängen. Da es sich hier jedenfalls um den Prozeß  $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}$  handelt, so spricht das abweichende Verhalten im Falle des latenten Bildes dafür, daß hier ein anderer Prozeß vorliegt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 168—71. 6/9. 1916.) BYK.

**M. Padoa und C. Butironi**, *Die Temperaturkoeffizienten der photochemischen Wirkung auf Chlor-Wasserstoffgemische im monochromatischen Licht*. (Vgl. vorst. Ref.) Der App. mit  $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ -Gemisch befand sich in einem Thermostaten. Die schwach wirkenden farbigen Lichter wurden mit Hilfe einer Linse konz. Zur Isolierung von Grün, Blau, Violett und Ultraviolet wurden Filter benutzt. Die Ablesungen geschahen bei unwirksamem, rotem Licht. Das untersuchte Temperaturgebiet erstreckte sich von 10 bis 40°. Die Temperaturkoeffizienten waren: für Grün 1,50, für Blau 1,31 für Violett 1,21, für Ultraviolet 1,17. Für weißes Licht wurde ein mittlerer Wert von 1,29 erhalten. Die Regel, wonach die Temperaturkoeffizienten mit zunehmender Wellenlänge zunehmen, bestätigt sich auch hier. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 215—18. 6/9. 1916.) BYK.

**O. M. Corbino und G. C. Trabacchi**, *Anordnungen zur Erzeugung von Strömen sehr hoher Spannung und von konstantem Vorzeichen zur Unterhaltung von X-Strahlerröhren. I.* (Vgl. CHIARAVIGLIO u. CORBINO, Gazz. chim. ital. 46. I. 368; C. 1916. II. 726.) Es besteht für die Zwecke der Radiotherapie Bedürfnis nach einem App., der starke Sekundärströme ohne inverse Phase zu erzeugen gestattet. Dies kann man zwar mit Hilfe von geeigneten Transformatoren erreichen. Aber diese liefern im allgemeinen nicht die den Induktionsapparaten eigentümliche disruptive Entladung hoher Spannung und leicht zu verändernder Intensität, die wünschenswert ist, um die kostbaren App. vor der Zerstörung durch falsche Handhabung zu bewahren. Der von den Vf. für veränderliche Ströme benutzte App. besteht aus einem gewöhnlichen RUHMKORFFSchen Induktorium, einem rotierenden Hg- u. Gasunterbrecher, der von einem Synchronmotor mit vier Polen in Gang gesetzt wird, und aus einem speziellen selektiven Kommutator zur Transformation auf hohe Spannung, der von dem gleichen Motor auf derselben Welle betätigt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 239—44. 9/10. 1916.) BYK.

**O. M. Corbino und G. C. Trabacchi**, *Anordnungen zur Erzeugung von Strömen sehr hoher Spannung und von konstantem Vorzeichen zur Unterhaltung von X-Strahlerröhren. II.* (Vgl. vorst. Ref.) Es werden Modifikationen der Apparatur für kontinuierliche Ströme und für Dreiphasenströme beschrieben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 25. II. 273—79. 9/10. 1916.) BYK.

**H. B. Keene**, *Refraktion der X-Strahlung.* (Vgl. BARKLA, Philos. Magazine [6] 31. 257; C. 1916. I. 1112.) Vf. hat vor zwei Jahren versucht, die Refraktion eines X-Strahlenbündels durch eine Anordnung von Prismen aus Blei, Aluminium und Schwefel nachzuweisen. Die vorzeitig unterbrochenen Verss. ergaben keine Andeutung für eine Refraktion; unter den vorliegenden Versuchsbedingungen hätte sie, wenn sie überhaupt vorhanden gewesen wäre, einem Refraktionsindex zwischen 1,000005 u. 0,999995 entsprechen müssen. (Philos. Magazine [6] 32. 603—4. Dez. [11/11.] 1916. Birmingham. Univ.) BUGGE.

## Anorganische Chemie.

**J. A. Muller**, *Über die Ionisierung der Schwefelsäure und des neutralen Kaliumsulfats in wässriger Lösung von mittlerer Konzentration.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 3; C. 1916. I. 598.) Aus früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 155. 1499) könnte gefolgert werden, daß die in stark verd. Lsgg. enthaltene, noch nicht ionisierte  $H_2SO_4$  bei weiterer Verdünnung der Lsg. in die Ionen  $SO_4H$  u.  $H$  zerfiele, und daß diese Ionisierung unter Wärmeeentw. vor sich ginge. Die direkte Unters. der Elektrolyse der molekularen Lsgg. von  $H_2SO_4$  hat indessen ergeben, daß diese Art der Ionisierung nur bei den letzten Spuren der noch nicht ionisierten  $H_2SO_4$  eintreten kann, daß aber nahezu die Gesamtmenge der  $H_2SO_4$ -Moleküle sich in konzentrierterer Lsg. in  $SO_4$  u.  $2H$  ionisiert. In gleicher Weise zerfällt  $K_2SO_4$  in wss. Lsgg. von mittlerer Konzentration bei der Elektrolyse in die Ionen  $SO_4$  u.  $2K$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 438—41. Dez. [23/10.] 1916.) DÜSTERBEHN.

**J. A. Muller**, *Bemerkungen über einige Elektrolysen.* Wie Vf. gezeigt hat (vgl. vorst. Ref.), geht bei einem aus wss. molekularen Lsgg. von  $H_2SO_4$  u.  $BaCl_2$  gebildeten elektrolytischen System, bei welchem die Säurelsg. sich in einer porösen, als Kathode dienenden Zelle befindet, im Laufe einer halben Stde. kein Ba in die

Säurelsg. über, während die dem an der Kathode frei gemachten H entsprechende Menge des  $\text{SO}_4$ -Radikals ganz oder nahezu ganz aus der Kathoden- in die Anodenzelle wandert. Ersetzt man das  $\text{BaCl}_2$  durch eine molekulare Lsg. von  $\text{KOH}$ , so beobachtet man einen Übertritt von K in die Kathodenzelle und von  $\text{SO}_4$  in die Anodenzelle. Wahrscheinlich ist ein Teil des  $\text{KOH}$  in Lsg. in die Ionen  $\text{OH}$  u.  $\text{K}$ , ein anderer Teil in die Ionen  $\text{OK}$  u.  $\text{H}$  gespalten. — In einem aus wss. molekularen Lsgg. von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{HCl}$  bestehenden elektrolytischen System entwickelt sich an der Anode hauptsächlich  $\text{Cl}$ , bis die Konzentration der  $\text{HCl}$  in der Anodenzelle auf  $\frac{1}{100}$ -molekular gesunken ist. Von diesem Punkte ab entwickelt sich vorzugsweise  $\text{O}$ . Neben Chlor bilden sich wahrscheinlich geringe Mengen von Chlorsauerstoffverb. Der sich an der Anode entwickelnde  $\text{O}$ , welcher als solcher entweicht oder Chlorsauerstoffverb. bildet, stammt aus dem  $\text{W}$ .; für jedes Atom  $\text{O}$  entwickelt sich also 1 Mol.  $\text{H}$  an der Kathode, ohne daß durch diese  $\text{H}$ -Entw. eine Änderung der in der Anodenzelle enthaltenen Menge an  $\text{SO}_4$ -Radikal hervorgerufen wird.

Die Elektrolyse eines Systems von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in wss. molekularer Lsg. und  $\text{AuCl}_3$  in nahezu molekularer Lsg. — die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg. in der porösen Kathodenzelle — verläuft derart, daß sich an der Anode während der Dauer der Elektrolyse schwach ozonisierter  $\text{O}$ , aber kein  $\text{Cl}$  oder Chlorsauerstoffverb. entwickeln, und daß kein  $\text{Au}$  in die Kathodenzelle übertritt, während umgekehrt eine gewisse Menge des  $\text{SO}_4$ -Radikals in die Anodenzelle wandert. Da bei dieser Elektrolyse keine Trennung des  $\text{Au}$  u.  $\text{Cl}$  stattfindet, u. die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Menge sich nicht ändert, so handelt es sich hier um eine einfache Zers. des  $\text{W}$ ., katalysiert offenbar durch kleine Mengen von Goldoxychloriden. Hängt man die Pt-Elektroden direkt in die  $\text{AuCl}_3$ -Lsg., so scheidet sich bei gewöhnlicher Temp. und einem Strom von 1,2—1,3 Amp. und 5,5 Volt an der Kathode reines, schwammiges  $\text{Au}$  ab, während sich an der Anode ozonisierter  $\text{O}$  entwickelt. Sobald die Menge an abgeschiedenem Gold zunimmt, treten im  $\text{O}$  Chlorsauerstoffverb. u. Chlor auf. Die Trennung von  $\text{Au}$  u.  $\text{O}$  oder Chlorsauerstoffverb. ruft hier eine wachsende Konzentration der  $\text{Fl}$ . an  $\text{HCl}$  hervor, welche letztere bei der Elektrolyse  $\text{Cl}$  und Chlorsauerstoffverb. entwickeln, bis die Konzentration auf  $\frac{1}{100}$ -molekular gesunken ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 441—44. Dez. [23/10.] 1916.)

DÜSTERBEHN.

**Georg Schluck**, *Verhalten von Tellur gegen Wasserstoffsuperoxyd*. Es gelang dem Vf., das Tellur bei entsprechend feiner Verteilung, bezw. bei hinreichender Konzentration des  $\text{H}_2\text{O}_2$ , in letzterem aufzulösen. Reines  $\text{Te}$  wurde in der Weise erhalten, daß das käufliche ca. 97%ig.  $\text{Te}$  zunächst nach dem elektrolytischen Verf. vom HIMLY vorgereinigt, u. das erhaltene schwarze krystallinische Pulver zweimal im  $\text{H}$ -Strome dest. wurde. Kolloidales Tellur wird schon durch eine 0,15%ig. wss.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsg. gelöst. Nach Konzentrieren und Versetzen mit konz.  $\text{HNO}_3$  schied sich Tellursäure aus. Krystallisiertes  $\text{Te}$  wird in der Kälte selbst durch 30%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht angegriffen (vgl. GUTBIER, RESENSCHECK, Ztschr. f. anorg. Ch. 42. 174; C. 1905. I. 7); fein zerriebenes, krystallisiertes  $\text{Te}$  geht aber bei Einw. von 60%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Wärme langsam in Lsg., wobei es sich zeigte, daß in dem Maße, als sich Tellursäure bildet, auch die Lsg. des  $\text{Te}$  beschleunigt wird; durch Zusatz von absol.  $\text{A}$ . scheiden sich dann Tellursäurekrystalle aus. Amorphes, aus salzsaurer Lsg. durch  $\text{SO}_2$  gefälltes  $\text{Te}$  verhält sich ähnlich wie das krystallisierte und geht erst nach längerem Erhitzen mit starkem  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Lsg.; nach Eingießen der Lsg. in konz.  $\text{HNO}_3$  wurde Tellursäure in Form von Oktaedern erhalten. Verss. über die Einw. des elektrischen Stromes auf Tellurelektroden, die sich in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lsgg. befanden, ergaben, daß sowohl bei Anwendung von Tellurkathoden, wie von Telluranoden Tellursäure gebildet wird. Bei Anwendung einer in 1,5%ig.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ein-

tauchenden Tellurkathode bildeten sich außerdem an derselben grauschwarze Flocken; die Kathode selbst blieb blank und glänzend. Die Tellurkathode wird wohl zunächst durch den Strom unter Entw. von  $H_2Te$  zerstäubt. (Es wurde festgestellt, daß  $H_2Te$  beim Einleiten in 1,5%ig.  $H_2O_2$  dieselben grauschwarzen Flocken bildet.) Ist das  $H_2O_2$  1,5%ig., so wird der  $H_2Te$  zu  $Te$  oxydiert; ist die Konzentration des  $H_2O_2$  eine höhere, so wird sowohl das zerstäubte  $Te$  wie der  $H_2Te$  zu Tellursäure oxydiert. (Monatshefte f. Chemie 37. 489—94. 30/8. [11/5.] 1916. Lab. f. anorg. Chem. Techn. Hochschule Wien.) SCHÖNFELD.

Fr. Fichter und Max Schmid, *Über Tellurperchlorat*. (Vgl. FICHTER und KAPPELER, Ztschr. f. anorg. Ch. 91. 134; C. 1915. I. 521.) Tellurdioxyd löst sich in w. konz. 70%ig. Perchlorsäure (D. 1,67) glatt auf. Aus der h. Lsg. krystallisiert beim Abkühlen leicht *basisches Tellurperchlorat*,  $2TeO_3 \cdot HClO_4$ , feine, glänzende, sechsseitige Blättchen, die sich durch Feuchtigkeit noch leichter als das basische Tellurnitrat zersetzen, durch Waschen mit A. leicht von der anhaftenden Mutterlauge reinigen, bei  $300^\circ$  ohne Zers. trocknen lassen und beim Glühen  $TeO_3$  hinterlassen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 141—44. 7/11. [14/9.] 1916. Basel. Anorg. Abt. der Chem. Anstalt) GROSCHUFF.

Gilbert N. Lewis und Merle Randall, *Die freie Energie der Bromverbindungen*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 2308; C. 1916. I. 358.) Ausgehend von fl. Brom bei  $25^\circ$  u. einer Atmosphäre berechnen Vf. für die verschiedenen Formen des elementaren Broms sowie eine Anzahl von Bromverbindungen die freie Bildungsenergie. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle summarisch zusammengestellt:

Substanz	Reaktion	$\Delta F_{298}^\circ$
Br (fl.) . . . . .	—	0
Br <sub>2</sub> (gasf.) . . . . .	$2Br$ (fl.) = $Br_2$ (gasf.)	755 cal.
Br (fest) . . . . .	$Br$ (fl.) = $Br$ (fest)	157
Br <sub>2</sub> (in $CCl_4$ , $\frac{1}{1}$ -n.) . . . . .	$2Br$ = $Br_2$ (in $CCl_4$ , $\frac{1}{1}$ -n.)	389
Br <sub>2</sub> (aq) . . . . .	$2Br$ (fl.) = $Br_2$ (aq)	977
Br (gasf.) . . . . .	$Br$ (fl.) = $Br$ (gasf.)	[22 328]
HBr (gasf.) . . . . .	$\frac{1}{2}H_2 + Br$ (fl.)	-12 592
$Br^-$ . . . . .	$Br$ (fl.) + $\ominus$ = $Br^-$	-24 594
$Br_3^-$ . . . . .	$3Br$ (fl.) + $\ominus$ = $Br_3^-$	-25 267
$Br_5^-$ . . . . .	$5Br$ (fl.) + $\ominus$ = $Br_5^-$	-24 400
HBrO (aq) . . . . .	$Br$ (fl.) + $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}O_2$ = HBrO (aq)	-19 739
$BrO_3^-$ . . . . .	$Br$ (fl.) + $\frac{3}{2}O_2$ + $\ominus$ = $BrO_3^-$	1690

(Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2348—56. Nov. [8/9.] 1916. Berkeley, Cal. Univ. of California. Chem. Lab.) BUGGE.

A. Fouchet, *Darstellung der Hypobromite und der Bromlösungen extempore mit Hilfe der Bromide*. Zur Darst. von freiem Brom benutzt Vf. die beiden folgenden Rkk.:  $NaOCl + 2HCl = 2Cl + H_2O + NaCl$ ;  $NaClO_3 + 6HCl = 6Cl + NaCl + 3H_2O$ . Man löst 16,50 g KBr in 50 cem käuflicher NaOCl-Lsg. und gibt 10 cem HCl hinzu. Durch Zusatz von 20 cem Natronlauge erhält man eine für die Harnstoffbest. brauchbare Hypobromitlsg. Wegen der Beständigkeit der Chloratbromid-lsg. ist das folgende Verf. dem obigen vorzuziehen. Man löst 42 g NaBr u. 8,5 g

$\text{NaClO}_3$ , h. in W. ad 100 ccm (Lsg. A) und mischt andererseits 50 ccm  $\text{HCl}$  mit 50 ccm W. (Lsg. B). Man erhitzt 30 ccm der Lsg. A zum Sieden, nimmt vom Feuer, gibt 25 ccm der Lsg. B hinzu und kühlt sofort in fließendem W. ab. Durch weiteren Zusatz von 25 ccm Natronlauge erhält man eine Hypobromidlsg. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 14. 366—68. 16/12. 1916. Angers.) DÜSTERBEHN.

Charles B. Bazzoni, *Experimentelle Bestimmung des Ionisationspotentials des Heliums*. Vf. hat eine Neubest. des Ionisationspotentials des Heliums ausgeführt, bei der verschiedene Einwände gegen frühere Bestst. (FRANCK u. HERTZ, PAWLOW) berücksichtigt wurden, u. eine Verunreinigung des Heliums durch okkludierte Gase ausgeschlossen war. Die Verss. ergaben, daß das Ionisationspotential des He nicht mehr als 20 Volt beträgt. Dieser Wert läßt sich mit der BOHR'schen Theorie nur durch gewisse Annahmen bezüglich des Mechanismus der Stoßionisation in He in Einklang bringen. (Philos. Magazine [6] 32. 566—75. Dez. [20/8.] 1916. King's Coll. WHEATSTONE Lab.) BUGGE.

Alfred Stock, *Zur Nomenklatur der Siliciumverbindungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 108; C. 1916. I. 280.) Verbb., welche die Gruppe  $\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}$  enthalten, schlägt Vf. vor, im allgemeinen „Siloxane“ und im einzelnen nach der Zahl der vorhandenen, abwechselnd miteinander verbundenen Si- u. O-Atome „Disiloxan“, „Disilidioxan“, „Trisilidioxan“ usw. zu benennen.  $\text{Cl}_3\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{SiCl}_3$  ist z. B. Hexachlordisiloxan,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{O}\cdot\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{O}\cdot\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ist Octaphenyltetrasilidoxan. Für die Polykieselsäuren u. Polysilicate ist die eingebürgerte Bezeichnungswiese zunächst beizubehalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 169—70. 13/1. 1917. [3/11. 1916.] Kaiser WILHELM-Inst. f. Chemie.) SCHÖNFELD.

Alfred Stock, *Siliciumchemie und Kohlenstoffchemie*. Überblick über die Bindungen zwischen Si u. H, Si u. C, Si-Hlg. usw. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 170 bis 182. 13/1. Vortrag in d. Dtsch. Chem. Gesellschaft am 27/11. 1916.) SCHÖNF.

Alexander Mitscherlich, *Untersuchungen über den Entzündungspunkt des Knallgases*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 9. 1171; 25. 160; 26. 399.) Glasröhren gaben, solange die Versuchsbedingungen nicht geändert wurden, übereinstimmende Resultate. Für arsenfreies Jenaer Verbrennungsröhrglas ergab sich bei elektrolytischem Knallgas von 150 mm Verdünnung der Entzündungspunkt (Temp., bei welcher sich ein Gas mit  $\text{O}_2$  plötzlich unter Lichterscheinung verbindet, während Verbrennungspunkt die Temp. bezeichnet, bei welcher die allmähliche Verb. der Gase ohne Lichterscheinung beginnt) zu  $540^\circ$ . Bei vorübergehender Abänderung der Versuchsbedingungen konnte Vf. in Glasröhren keine konstanten Ergebnisse erhalten, da sich die Glasoberfläche durch Gebrauch mehr oder weniger verändert, wodurch eine verschieden große Wasserbildung erfolgt. Aus der bedeutenden Wasserbildung in reinen Bergkrystallröhren folgert Vf., daß freie  $\text{SiO}_2$  die Vereinigung von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  befördert; das verschiedene Verhalten der einzelnen Glasarten erklärt sich aus dem verschiedenen Gehalt an freier  $\text{SiO}_2$ . In Glasröhren findet schon weit unterhalb des Entzündungspunktes eine stille Vereinigung von  $\text{H}_2$  und  $\text{O}_2$  statt; durch den gebildeten Wasserdampf wird der Entzündungspunkt erhöht. Die Größe dieser stillen Vereinigung ist abhängig von der Temp. (wächst mit dieser direkt proportional), von der Zeitdauer der Erhitzung, von dem Druck (mit zunehmendem Druck steigt die Wasserbildung), von dem Material und der Oberflächenbeschaffenheit der Röhren. Als brauchbar (weil frei von Wasserbildung unterhalb des Entzündungspunktes) erwiesen sich Porzellanröhren, die vor dem

Gebrauch längere Zeit auf 700° erhitzt waren. Das sich damit ergebende Gesetz der Abhängigkeit des Entzündungspunktes von der Gasgeschwindigkeit war schon durch zahlreiche Verss. mit Glasröhren gefunden, aber durch die Eigenschaften des Glases immer wieder in Frage gestellt worden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 145 bis 166. 30/11. [21/9.] 1916. Freiburg i. B. Privatlab. d. Vfs.) GROSCHUFF.

Alexander Smith und Herbert E. Eastlack, *Die Allotropie des Ammoniumbromids und seine Löslichkeit in Wasser*. Aus den Erhitzungs- und Abkühlungskurven ergab sich für Ammoniumbromid ein Übergangspunkt zwischen 130 u. 143°. Die Best. der Löslichkeit von Ammoniumbromid in W. zwischen 0 u. 170° führte zu einer Kurve, die einen deutlichen Knick bei der Übergangstemp. 137,3° zeigte. Die Bestst. der Löslichkeit (g NH<sub>4</sub>Br auf 100 g W. bei den in Klammern angegebenen Temp.) ergab folgende Zahlenwerte: 60,6 (0°), 64,3 (5°), 68,0 (10°), 71,7 (15°), 75,5 (20°), 79,3 (25°), 83,2 (30°), 87,1 (35°), 91,1 (40°), 95,2 (45°), 99,2 (50°), 107,8 (60°), 116,8 (70°), 126,0 (80°), 135,6 (90°), 145,6 (100°). Diese nach dem „Einschmelzröhrenverf.“ erhaltenen Werte weichen von den von EDER gegebenen Zahlen (vgl. Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien [2] 82. 1284 [1880] ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1261—66. Juli [8/5.] 1916. New York City. Columbia Univ. NICHOLS Lab. of Inorg. Chem.) BUGGE.

N. Busvold, *Synthese eines basischen Calciumsalzes auf Grund von Eigenschaftsänderungen der Kalkmilch*. Setzt man zu Kalkmilch Calciumnitratlg. hinzu, so wird die Schwebefähigkeit erhöht, und zwar mehr, wenn man direkt mit Calciumnitratlg. löst und dann mit W. verd., als wenn man zuerst mit W. löst und dann die Lsg. zutügt. Das Maximum der Schwebefähigkeit lag bei einem Verhältnis 2CaO : 1Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Durch Ablöschen von reinem Kalk mit konz. Calciumnitratlg. in diesem Verhältnis erhielt Vf. nach einigen Tagen ein basisches Calciumnitrat, 2Ca(OH)<sub>2</sub>·Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, in weißen, unter der Lupe kalkfreien Nadeln. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 202. 30/11. [26/7.] 1916. Notodden. Lab. der Syrefabrik.) GROSCHUFF.

Aswini Kumar Datta und Nilratan Dhar, *Die Konstitution der Chromsäure*. I. Teil. Für Chromsäure (wss. Lsgg. von CrO<sub>3</sub>) kommen die beiden Formeln H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> in Betracht. Chromsäure ist eine starke S.; H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> einerseits, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> u. H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> andererseits müssen die gleiche Konstitution haben, und der Unterschied zwischen dem molekularen Lösungsvolumen von K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und Chromsäure muß, falls ihre Formel H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> ist, gleich sein dem Unterschied zwischen dem Lösungsvolumen von 2 Atomen K und 2 Atomen H. Dies würde auch der Unterschied zwischen dem molekularen Lösungsvolumen von K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und Chromsäure = H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sein. Vf. zeigen, daß dies nur zutrifft, wenn man die Formel H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und nicht H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> als Formel der Chromsäure annimmt. Eine ähnliche Überlegung läßt sich auch für die Molekularrefraktion bzw. das Refraktionsäquivalent von Lsgg. von Chromsäure, Chromaten u. Dichromaten anstellen, mit dem gleichen Ergebnis, daß die Formel der Chromsäure H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1303—8. Juli [21/3.] 1916. Calcutta. Presidency Coll. Physicochem. Lab., u. London. Imp. Coll. of Science.) BUGGE.

G.-A. Hemsalech, *Über die Gruppierung der Eisenlinien unter dem selektiven Einfluß thermischer und chemischer Wirkungen*. (Vgl. HEMSALECH u. DE WATTEVILLE, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 859; C. 1908. I. 1967.) Die am Fe beobachteten Linien lassen sich in drei Klassen zerlegen. Die erste umfaßt die von der äußeren Bunsenflamme ausgesandten und bei höheren Temp. verstärkten Linien. Sie sind besonders empfindlich gegen thermische Einflüsse. Die Strahlen

der zweiten Klasse, die unter dem Einfluß chemischer Wrkgg. ausgesandt werden, treten im Flammenkegel deutlich hervor, sind dagegen in der Flamme nur schwach. Die dritte Klasse umfaßt die Linien des Ergänzungsspektrums, d. h. die Strahlen des eigentlichen Flammenkegels. Trennt man die drei Klassen von Linien, so ergeben sich innerhalb jeder einzelnen charakteristische Triplets und Quardupletts, deren Gesetz allerdings noch nicht ganz deutlich ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 757—59. 11/12. 1916.) BYK.

A. de Gramont, *Über die Gruppierung der Eisenlinien unter dem selektiven Einfluß thermischer und chemischer Wirkungen. Bemerkungen über die Mitteilung von G.-A. Hemsalech.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. hebt die Bedeutung der Unterss. von HEMSALECH für die Analyse des so außerordentlich linienreichen Fe-Spektrums hervor. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 759—60. 11/12. 1916.) BYK.

Hugo Ditz und Franz Kanhäuser, *Über die Löslichkeit des Bleisulfats in hochkonzentrierter und rauchender Schwefelsäure.* Da der hohe Bleigehalt einer im Ventilator einer Kontaktschwefelsäure sich abscheidenden Schwefelsäure (Verf. des Vereins Chem. Fabriken in Mannheim) (1,25% PbSO<sub>4</sub> auf 100 g 99,3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) mit den Literaturangaben über die Löslichkeit des Bleisulfats in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im Widerspruch stand, bestimmten Vf. die Löslichkeit von Bleisulfat in konz. Schwefelsäure (91—105%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Die Löslichkeit steigt mit der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration zunächst langsam bis zur 97%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann rascher (der Anstieg scheint zwischen 98 und 99% eine Verlangsamung zu erfahren) zu einem Maximum bei ca. 100%ig., fällt zu einem Minimum bei ca. 101%ig., um darauf wieder zu steigen; Löslichkeit bei 17—18,5° in 100 g 98,11%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,54 g, 98,94%ig. 1,34 g, 100,01%ig. 4,21 g, 101,13%ig. (= 5% SO<sub>2</sub>) 3,54 g, 105,05%ig. (= 15% SO<sub>2</sub>) 8,23 g PbSO<sub>4</sub>. Die Löslichkeitskurve hat große Ähnlichkeit mit der Kurve für den elektrischen Widerstand der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 128—40. 7/11. [25/9.] 1916. Prag. Deutsche Technische Hochschule. Lab. für chem. Technologie anorgan. Stoff.)

GROSCHUFF.

G. A. Linhart, *Über die Gleichgewichte von Quecksilberchlorid mit anderen Chloriden.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 258; C. 1915. I. 1198.) Die verschiedenen bisher vorliegenden Verss., die von Mercurichlorid mit anderen Chloriden in Lsg. gebildeten komplexen Verbb. zu charakterisieren, haben zu keiner Übereinstimmung geführt, teils infolge unzureichender analytischer Methoden, teils deshalb, weil man die B. von Doppelmolekülen des HgCl<sub>2</sub> in Lsgg. nicht berücksichtigt hat. Zieht man nur diejenigen Komplexe in Betracht, die in wss. Lsg. in bestimmten Krystallformen u. bestimmter Zus. isoliert worden sind, so gelangt man zu folgender Darst. von Rkk. zwischen den Chloridionen des Mercurichlorids u. Natriumchlorids: (a)  $(\text{HgCl}_2) + (\text{Cl})^- \rightleftharpoons (\text{HgCl}_2)^-$ ; (b)  $(\text{Hg}_2\text{Cl}_4) + (\text{Cl})^- \rightleftharpoons (\text{Hg}_2\text{Cl}_5)^-$  — wenn HgCl<sub>2</sub> im Überschuß ist — und (c)  $(\text{HgCl}_2)^- + (\text{Cl})^- \rightleftharpoons (\text{HgCl}_4)^{2-}$ ; (d)  $(\text{Hg}_2\text{Cl}_5)^- + (\text{Cl})^- \rightleftharpoons (\text{Hg}_2\text{Cl}_6)^{2-}$ ; (e)  $(\text{Hg}_2\text{Cl}_6)^{2-} + (\text{Cl})^- \rightleftharpoons (\text{HgCl}_3)^- + (\text{HgCl}_4)^{2-}$  — wenn NaCl im großen Überschuß ist. Vf. entwickelt eine allgemeine Gleichung für dies Gleichgewicht und berechnet die Gleichgewichtskonstanten. Weder in Lsg., noch in fester Form existiert eine komplexe Na-, K- oder H-Verb. des Quecksilberchlorids, die einen höheren Chloridgehalt besitzt als der Formel Na<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub> entspricht (aus einer gesättigten Lsg. von HgCl<sub>2</sub> u. HCl bei —10° konnte DITE keine HCl-reichere Verb. erhalten als H<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub>). Der in ABEGGS „Anorg. Chemie“ (II. 2, S. 642) von LEY angegebene Komplex H<sub>3</sub>HgCl<sub>5</sub> hat keine Existenzberechtigung; seine Anführung beruht auf einer mißverstandenen Auffassung der Originaldaten, aus denen er berechnet wurde. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1272—80. Juli [6/3.] 1916. Berkeley, Cal.)

BUGGE.



Hugh Scott Taylor, *Die thermodynamischen Eigenschaften von Silber- und Bleijodid*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 280; C. 1916. I. 1122.) Vf. untersuchte die Zelle  $Pb | PbJ_2 | N/\alpha KJ | AgJ | Ag$ , um Aufschluß über die thermodynamischen Verhältnisse der Jodide des Silbers und Bleis zu erhalten. Es ergab sich, daß der mittels genannter Zellenanordnung bestimmte Wert für die Wärme der Rk.  $Pb + 2AgJ = PbJ_2 + 2Ag$  ( $U = 11550 \pm 50$  Cal.) befriedigend übereinstimmt mit den besten calorimetrischen Daten für die an der Rk. teilnehmenden Stoffe. Die erhaltenen Resultate wurden ferner benutzt, um den Wert der Integrationskonstante der thermodynamischen Gleichung zu ermitteln u. so die Voraussetzungen des *Nernstschen Theorems* nachzuprüfen. Soweit die experimentellen Ergebnisse hinsichtlich der spezifischen Wärmen verwendet werden können, sprechen sie zugunsten dieses Theorems. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2295—2310. Nov. [10/7.] 1916. Princeton, N.-J. Univ. Lab. of Phys. Chemistry.) BUGGE.

William Norman Rae, *Eine Induktionszeit bei der Entwässerung einiger kristallisierten Hydrate*. Die von CUMMING (Journ. Chem. Soc. London 97. 593; C. 1910. I. 1684) gefundene anfängliche starke Verzögerung der Entwässerung kristallisierter Hydrate über  $H_2SO_4$  läßt sich am *Kupfersulfat* gut beobachten. Kleine Krystalle, ein grobes und ein feines Pulver von  $CuSO_4 + 5H_2O$  zeigen eine Einleitungszeit von etwa 2 Tagen; der Wasserverlust hört bei den Krystallen nach Abgabe von etwa  $2H_2O$ , bei den Pulvern nach Abgabe von über  $2\frac{3}{4}$ , bezw.  $3\frac{1}{2}H_2O$  fast ganz auf. Alle drei Proben nehmen das verlorene W. an der Luft wieder auf, verlieren aber nun beim Trocknen sofort schnell W., bis  $2H_2O$  abgegeben sind. Durch Rühren wird die Entwässerung sofort hervorgerufen. Das Impfen mit kleinen Mengen wasserärmerer Hydrate hat auf die Einleitungszeit wenig Einfluß, durch 1% Trihydrat wird sie bis auf 1—2 Stdn. verkürzt, durch 2% schon einmal entwässertes und wieder hydratisiertes Pentahydrat zum Verschwinden gebracht. Aus 1% ig. Lsg. von Gummi arabicum kristallisiertes Salz zeigt die lange Einleitungszeit von 6 Tagen. Über 54% ig.  $H_2SO_4$  oder bei 0° über konz.  $H_2SO_4$  tritt kein Gewichtsverlust ein, über  $CuSO_4 \cdot H_2O$  beträgt er erst nach 22 Tagen etwa 0,1%. Die Entwässerungskurven während der Einleitungszeit folgen der Gleichung:

$$k = 1/(t_2 - t_1) \log (\alpha_2/\alpha_1),$$

wenn  $\alpha$  der Wasserverlust u.  $k = 0,30$  ist. *Bariumchlorid* hat eine kurze, *Kupferkaliumsulfat* eine deutliche Einleitungszeit, bei *Magnesium-, Zink- und Ferrosulfat* fehlt sie, wohl weil diese Salze eine zu hohe Dampfspannung haben. — Die erhaltenen Ergebnisse erinnern an das Verhalten übersättigter Lsgg.; dazu kommt noch, daß sehr kleine Teilchen eines festen Stoffes einen höheren Dampfdruck zu haben scheinen als größere. Im Anfang der Rk. scheint die Geschwindigkeit der Menge des anwesenden Trihydrats proportional zu sein, so daß die Dampfspannung des letzteren als Ursache der beobachteten Erscheinungen angesehen werden muß (vgl. PARTINGTON, Journ. Chem. Soc. London 99. 466; C. 1911. I. 1395). Die oft, aber nicht immer, bei Vorhandensein einer Induktionsperiode zu weit gehende Entwässerung läßt sich nicht restlos erklären. (Journ. Chem. Soc. London 109. 1229 bis 1236. Nov. [23/6.] 1916. Colombo. Ceylon Medical College.) FRANZ.

Armin Bucher, *Untersuchungen über die Konstitution der Zinn-Cadmium- und der Zinn-Wismut-Legierungen*. Vf. beschreibt ein *Verf., Stäbe im Vakuum zu gießen*, sowie einen *App. zur bequemen Messung des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von Stäben*. Aus der *elektrischen Leitfähigkeit*, dem Temperaturkoeffizienten derselben, der *Thermokraft* und den *Schliffbildern* ergab sich, daß bei *Sn-Cd-Legierungen* Mischbarkeit bis 3% Cd, bezw. 3% Sn, bei *Bi-Sn*

Legierungen bis 14% Bi, bezw. 1,5% Sn vorhanden ist. Die dazwischen liegenden Legierungen sind feste Gemenge der betreffenden beiden gesättigten Mischkrystalle. Bei den Bi-Sn-Legierungen bilden die Kurven der Thermokräfte u. der Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeiten in diesem Gebiet keine Geraden, sondern enthalten Knicke, die wahrscheinlich durch die sehr verschiedene Struktur der über- und untereutektischen Legierungen zu erklären sind; bei diesen Legierungen wurden mittels der elektrischen Leitfähigkeit auch Alterungserscheinungen festgestellt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 98. 97—127. 7/11. [8/8.] 1916. Leipzig. Physikchem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

R. Ledoux-Lebard und A. Dauvillier, *Die K-Reihe des Wolframs und die Erregung der X-Strahlen vom Standpunkt der Quantentheorie.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 171; C. 1916. II. 975.) Die K-Reihe des Wolframs erscheint erst bei sehr hohen Spannungen. Die sämtlichen Linien der Reihe erscheinen bei der gleichen Spannung, und man braucht zur Hervorrufung der ganzen Reihe diejenige Spannung, welche die Hervorrufung der kürzesten Welle erfordert. Die im Falle der K-Reihe des Wo erforderliche Spannung beträgt 80 000 Volt. Die Wellenlängen von vier einzelnen Linien wurden gemessen, und zwischen  $0,17$  und  $0,22 \cdot 10^{-8}$  cm gefunden. Es ist hiernach möglich, in einem schweren Atom Wellenlängen zu erregen, die kürzer sind, als seine charakteristische Strahlung. Aber der Anblick derartiger Spektren unterscheidet sich wesentlich von demjenigen im Falle der charakteristischen Strahlung. Vom Standpunkt der Quantentheorie werden einige Bemerkungen über den Zusammenhang von Wellenlänge u. Spannung gemacht. Die durchdringendsten X-Strahlen, die man voraussichtlich in merklicher Intensität erzeugen kann, sind vermutlich die kürzesten der K-Reihe von U mit einer Wellenlänge von  $0,1086 \cdot 10^{-8}$  cm. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 754—57. 11/12. 1916) BYK.

## Organische Chemie.

Charles W. Raffety, *Über einige Untersuchungen der Spektren des Kohlenstoffs und der Kohlenwasserstoffe.* Vf. berichtet über die Ergebnisse einer photographischen Unters. des SWAN-Spektrums, bei der insbesondere festgestellt wurde, in welcher Weise die Linien und Banden dieses Spektrums von der Art seiner Erzeugung abhängen. Zur Erzeugung des SWAN-Spektrums dienten folgende Quellen: Leuchtgasflamme in Luft (MECKER-Brenner), Kohlenbogen in Luft, Kohlenbogen in Leuchtgasflamme in Luft, Hochspannungsumformer-Funken in Luft zwischen Kohlenelektroden (mit Kapazität und Selbstinduktion), Umformerfunken zwischen Kohlenelektroden in Leuchtgasatmosphäre (mit Kapazität u. Selbstinduktion), dasselbe in Leuchtgasflamme in Luft, dasselbe in absol. A. und in Glycerin (ohne Kapazität oder Selbstinduktion). Eine Wiedergabe der Versuchsergebnisse im kurzen Referat ist nicht möglich, doch seien folgende Beobachtungen auszugsweise mitgeteilt: Die drei Linien  $\lambda$  4381,9, 4371,3, 4365,0 im Violett sind im gewöhnlichen Kohlenbogen in Luft nicht deutlich wahrnehmbar; im Spektrum des „Bogens in der Flamme“ kommen sie mit großer Intensität zum Vorschein. Der Umstand, daß ihre Veränderung im gleichen Sinne wie die der Kohlenstoffbanden erfolgt, weist auf den gemeinsamen Ursprung hin. Für die Kohlenstoffbanden ergab sich das Vorhandensein neuer Begleitlinien der offenbar einfachen Einzellinie des Flammenspektrums  $\lambda$  4313. Das Spektrum des Funkens zwischen Kohlenelektroden in Luft (mit Kapazität, aber ohne Selbstinduktion) zeigt die Linienspektren des Stickstoffs u. Kohlenstoffs. Derselbe Funke gibt in einer Leuchtgasflamme außerdem die „SWAN“-Banden des Kohlenstoffs, die Cyanbanden und die Kohlenwasserstoff-

banden. Bei Einführung einer genügenden Selbstinduktion in den Oszillationskreis verschwinden die Stickstoff- und Kohlenstofflinienspektren, und es hinterbleibt ein Swanspektrum mit den „drei Linien“, den Kohlenwasserstoffbanden u. den Cyanbanden. Das Spektrum wird dann praktisch identisch mit dem Spektrum des Bogens in der Flamme. Ein ähnliches Spektrum gibt auch der Funken mit Selbstinduktion in einer Leuchtgasatmosphäre. Geht der Funken zwischen Platinelektroden unter absol. A. über, so ist ein Spektrum zu beobachten, das deutlich die SWAN-Banden erkennen läßt u. den Bogen- u. Funkenspektren in der Leuchtgasflamme sowie dem Funkenspektrum in einer Leuchtgasatmosphäre sehr ähnelt. Es enthält einige neue Banden, von denen einige mit Gliedern der negativen Gruppen von DESLANDRES identisch zu sein scheinen; die Cyanbanden fehlen vollkommen. In einigen mit kleinerem Gitterspektrographen erhaltenen Spektren der Kohlenwasserstoffbanden wurden in der Gegend  $\lambda$  4107 und  $\lambda$  4025 Spuren einer neuen Linienserie entdeckt, die bei Verwendung eines Prismenspektrographen mit hoher Dispersion deutlicher hervortraten. Banden unbekannter Herkunft wurden ferner bei der Unters. des Spektrums der MECKER-Flamme beobachtet; sie gehören möglicherweise dem Kohlenstoff oder einer seiner Verb. an. (Philos. Magazine [6 32. 546—59. Dez. [Sept.] 1916.)

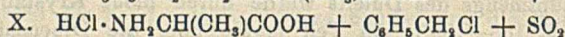
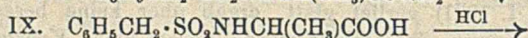
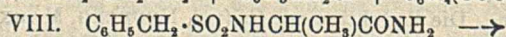
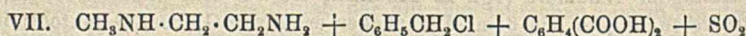
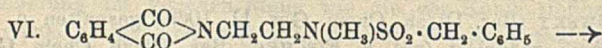
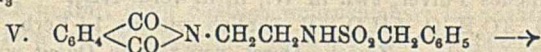
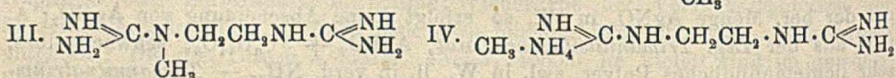
BUGGE.

Adolf Grün, *Zur Kenntnis der komplexen Borate*. (Experimentell bearbeitet von H. Nossowitsch.) Die Mannitborate sind nicht als Ester der Borsäure, sondern eher als Komplexsalze, in denen Mannitmoleküle durch Nebenvalezen an das Borsäureradikal gebunden sind u. mit diesem ein komplexes Anion bilden, anzusehen. Im Anschluß an die Unters. über die Komplexverb. der Zuckeralkohole (vgl. Monatshefte f. Chemie 37. 205; C. 1916. II. 644) versuchte Vf., einige komplexe Borate zu isolieren. Es gelang, Mannitverb. des  $\text{LiBO}_2$  und  $\text{NaBO}_2$  zu erhalten, einheitliche K-Verb. wurden nicht erhalten. Bei der Titration von Lsgg., die Borsäure und Mannit enthielten, wurden richtige Werte für  $\text{H}_3\text{BO}_3$  erst dann erhalten, wenn alle Borsäure in die Komplexverb. verwandelt ist, also wahrscheinlich bereits überschüssiges Mannit vorhanden ist. Die erforderliche Mannitmenge variiert mit der Konzentration der Borsäurelsg. Den Titrationsergebnissen zufolge (vgl. Tabellen im Original) verbindet sich 1 Mol.  $\text{NaBO}_2$  maximal mit 3 Mol. Mannit, vielleicht auch weniger. — *Dimannitlithiummetaborat*,  $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch portionsweise Zugabe von 3,7 g  $\text{LiBO}_2$  in eine konz. Lsg. von 40 g Mannit und 6,2 g Borsäure und Verrühren mit A.; weißes, sehr hygroskopisches Pulver; sl. in W. unter teilweiser Spaltung. — *Trimannitlithiummetaborat*,  $\text{LiBO}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. analog unter Anwendung eines größeren Mannitüberschusses und Abscheidung der Verb. aus der wss. Lsg. mit  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; feinkristallinisch; zieht begierig W. und  $\text{CO}_2$  an; sl. in W., swl. in A. und  $\text{CH}_3\text{OH}$ , sonst unl. In sehr konz. Lsg. ist die Verb. einigermaßen beständig; versetzt man die 35%ig. Lsg. mit der ber. Menge  $\text{AgNO}_3$  in W., so erfolgt keine Abscheidung von  $\text{AgBO}_2$ ; A. fällt aus der Lsg. *Trimannitsilbermetaborat*,  $\text{AgBO}_2 + 3\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ; schwachgelbes, sehr lichtempfindliches Pulver, swl. in W., ll. in verd.  $\text{NH}_3$ . — *Trimannitnatriummetaborat*,  $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . B. ähnlich wie die Li-Verb.; gleicht in den Eigenschaften dem Li-Salz. — Zwecks Darst. von reinem *Dulcit* wurde Milchzucker nach FUDAKOWSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1069) gespalten u. die Galaktose mit Na-Amalgam reduziert (vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1247). Es wurde versucht, die aus dem Milchzucker erhaltene Glucose-Galaktosemischung direkt zu reduzieren. Die Reduktion mit Ca (vgl. NEUBERG, MARX, Biochem. Ztschr. 3. 539; C. 1907. I. 1321) verlief glatt, ergab aber keine bessere Ausbeute an *Dulcit*. Die Hauptmenge des *Dulcits* wurde durch bloße Krystallisation rein erhalten (Nadeln, F. 188—189<sup>n</sup>), ein Teil mußte über die Dibenzalverb. gereinigt

werden. Die Rk. zwischen Dulcitol u. Benzaldehyd kann auch ohne Kondensationsmittel durchgeführt werden (vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1894). — *Dibenzaldulcitol*, erhalten durch Verreiben von Dulcitol mit der doppelten Menge Benzaldehyd u. kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade; F. 216°. — *Tridulcitolnatriummetaborat*,  $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch Eintragen von 0,83 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in eine Lsg. von 5 g Dulcitol und 0,5 g Borsäure in 40 g W., Erhitzen zum Sieden und Füllen mit A.; stimmt in allen Eigenschaften mit der Mannitverb. überein. — *Trisorbitlithiummetaborat*,  $\text{LiBO}_2 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; mikrokristallinisch. — Spezifische Drehungen von Mannitborsäurelsgg.: Verhältnis Borsäure:Mannit 1:1  $[\alpha]_D^{15-16} = +2,25^\circ$ ; 1:2  $[\alpha]_D = +2,03^\circ$ ; 1:3  $[\alpha]_D = +1,83^\circ$ ; 2:1  $[\alpha]_D = +3,77^\circ$ ; 3:1  $[\alpha]_D = +5,57^\circ$ ; 4:1  $[\alpha]_D = +6,76^\circ$ . — Spezifische Drehungen von Mannit- $\text{NaBO}_2$ -Lsgg.: Verhältnis  $\text{NaBO}_2$ :Mannit 1:1  $[\alpha]_D = +19,75^\circ$ ; 1:2  $[\alpha]_D = +10,03^\circ$ ; 1:3  $[\alpha]_D = 5,17^\circ$ . Aus den Zahlen folgt, daß die 3 Borsäure:Mannitlsgg. (1:1, 1:2 und 1:3) eine und dieselbe Komplexverb. enthalten, während in den 3 Mannit- $\text{NaBO}_2$ -Lsgg. wahrscheinlich 3 verschiedene Mannitborate enthalten sind. (Monatshefte f. Chemie 37. 409—23. 30/8. [11/5.] 1916.) SCHÖNF.

Treat B. Johnson und George C. Bailey, *Untersuchungen über Amine*. Teil V. *Die Struktur des Vitiatins*. Synthese des Methyläthylendiamins (Teil IV: Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 372; C. 1914. I. 1258.) *Vitiatin* der Zus.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_6$  ist zuerst von KUTSCHER (Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 457; C. 1907. I. 1593) erhalten, welchem die Konstitutionsformel (III.) gegeben ist, und solches somit als Monomethylderivat des Äthylguanidins (I.) zu betrachten ist.

Möglich sind auch die Formen II. u. III. Bisher sind keine dieser Produkte synthetisch erhalten. Der Kern des Vitiatins — die Richtigkeit der KUTSCHERschen Formulierung vorausgesetzt — besteht aus der monomethylierten Base:  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , die bisher synthetisch nicht hergestellt ist. Es sind verschiedene Verss. zur Herstellung dieser Base angestellt. Das Dibenzylsulfonderivat des Äthylendiamins ergab äußerst geringe Mengen. Die Reduktion des Sarcosinitrils,  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CN}$ , bezw. des Phenylsulfonderivates ergab ebenfalls kein Methyläthylendiamin. Erhalten wurde die Base durch Verwendung von Bromäthylphthalimid. Dieses Halid reagiert mit dem Kaliumsalz des Benzylsulfonamids unter B. des entsprechenden Säureamids (V.). Mit Methyljodid resultiert das Methylderivat (VI.), aus welchem durch Hydrolyse mit HCl das Amin (VII.) resultiert. Analog resultiert aus dem Kaliumsalz des Benzylsulfonamids und  $\alpha$ -Brompropionamid das entsprechende Sulfonamid (VIII.), mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  behandelt, resultiert die Säure IX, woraus durch Hydrolyse mit HCl das Hydrochlorid des Alanins (X.) erhalten wird.



Experimenteller Teil. Das verwendete *Benzylsulfonchlorid* ist nach PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 534) aus  $\text{PCl}_5$  und dem Na-Salz der Benzylsulfonsäure erhalten. Mit  $\text{NH}_3$  erfolgt Umwandlung in das Amid, welches mit molekularen Mengen KOH in A. das Kaliumsalz des *Benzylsulfonamids*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NHK}$ , ergibt. Aus verd. A. kompakte Krystalle. — *Phthalimidobenzylsulfonäthylendiamin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  (V.). Molekulare Mengen des Kaliumsalzes des Benzylsulfonamids und Bromäthylphthalimid werden vermengt und 4–5 Stdn. auf 100–110° erwärmt. Die Schmelze wird mehrfach mit W. und dann mit 50%ig. Eg. in Ggw. von Tierkohle behandelt. Aus Eg. schlanke Prismen vom F. 175–176°. L. in Bzl., Chlf., Methylalkohol, A. u. Eg. Unl. in W., swl. in Ä. — *Phthalimidobenzylsulfonmethyläthylendiamin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  = VI. B. durch Methylieren der vorstehenden Verb. mit Methyljodid in Methylalkohol bei Ggw. von 2 Mol. Na. Schlanke Prismen vom F. 177–178°. L. in Eg., swl. in Methylalkohol. — *Monomethyläthylendiaminhydrochlorid*,  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Die vorstehende Verb. wird mit überschüssiger konz. HCl 4 Stunden auf 120° erhitzt. Aus A., F. 130–132°. *Platinchloriddoppelsalz*, F. 240–242°, viereckig tafelförmige Prismen oder Platten. *Pikrat*, Prismen, F. 220–222°. — *Dibenzylsulfonäthylendiamin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . B. durch Erhitzen des Kaliumsalzes des Benzylsulfonamids mit Äthylbromid bei 130° für 5 Stdn. Aus Eg. Platten, F. 202–204°. Durch Alkylierung mit Methyljodid resultieren *Dibenzylsulfonmethyläthylendiamin*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , und *Dibenzylsulfondimethyläthylendiamin*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . Aus Eg., F. 217–219°. — *Dimethyläthylendiaminhydrochlorid*,  $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3\cdot 2\text{HCl}$ . B. durch Hydrolyse des vorstehenden Dimethylproduktes mit konz. HCl bei 120–130°. Identisch mit dem von SCHNEIDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 3073) beschriebenen Prod. — *Phthalimidophenylsulfonäthylendiamin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ . B. durch Erwärmen von 2,2 g Bromäthylphthalimid mit 1,7 g des K-Salzes des Phenylsulfonamids für 4 Stunden auf 100°. Aus 50%ig. Eg. kurze, flache Prismen vom F. 175°. — *Di-(p-nitrobenzyl-)benzylsulfonamid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}\cdot(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ . B. durch Alkylierung von Benzylsulfonamid mit p-Nitrobenzylchlorid. Aus Eg. Nadeln vom F. 193–194°. Unl. in 10%ig. NaOH. Nebenbei entsteht das *Mono-p-nitrobenzylbenzylsulfonamid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ . Aus Eisessig, F. 182–183°. — *Di-(o-nitrobenzyl-)benzylsulfonamid*,  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ . Aus Eg. Prismen vom F. 169–170°. — *o-Nitrobenzylbenzylsulfonamid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)$ . Aus A., F. 124–126°. L. in 10% NaOH. — *Di-o-nitrobenzylaminhydrochlorid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3\cdot\text{HCl} = (\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\cdot\text{CNH}\cdot\text{HCl}$ . B. durch Verseifung des entsprechenden Sulfonamids mit konz. HCl. Aus W., F. 245°. GABRIEL u. JANSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 3093) geben den F. zu 220° an. — *Di-p-nitrobenzylaminhydrochlorid*,  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3\cdot\text{HCl} = (\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ . Analog herstellbar. Aus W., F. 212°. — *Benzylsulfonaminopropionamid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{VIII}$ . Auf 28,2 g des Kaliumsalzes des Benzylsulfonamids läßt man 25 g  $\alpha$ -Brompropionamid 6 Stdn. in A. einwirken. Aus h. W. Prismen vom F. 167°. L. in A., W. u. Eg., swl. in Bzl. und Ä. — *Benzylsulfonalanin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS} = \text{IX}$ . B. aus dem vorstehenden Amid durch Hydrolyse mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Aus h. W. Platten vom F. 164 bis 165°. — *Alaninhydrochlorid*,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}\cdot\text{HCl} = \text{X}$ . B. durch Verseifung des Benzylsulfonalanins mit konz. HCl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2135–45. Oktober. [26/7.] 1916. New Haven. Conn. YALE Univ. SHEFFIELD Chem. Lab.)

G. D. van Epps und E. Emmet Reid, *Studien über die Herstellung von Nitrilen*. Teil II. *Die Herstellung aliphatischer Nitrile*. (Teil I: Amer. Chem. Journ. 43. 162; C. 1910. I. 1137.) Aliphatische, sowohl wie aromatische Nitrile werden in guten Ausbeuten durch Dest. von Gemischen gut getrockneter Schwermetallsalze der SS. mit geringem Überschuß an Pb oder anderem Thiocyanat erhalten. Das beste Gemisch besteht aus dem Zinksalz der organischen S. u. Pb-Thiocyanat. Die Rk. verläuft:  $(RCOO)_2Zn + Pb(CNS)_2 \rightarrow 2RCN + PbS + ZnS + 2CO_2$ . Überschuß an Thiocyanat, sowie die Verwendung von Vakuum erhöhen die Ausbeute nicht. Herst. von Acetonitril, 1 Tl. trockenes Zinkacetat u. 2 Tle. Pb(CNS)<sub>2</sub> werden aus einer Retorte destilliert. Das rohe Dest. wird mit dem halben Vol. W. vermischt, mit festem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gesättigt u. NH<sub>3</sub> eingeleitet, wodurch das Nitril ausgefällt wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2120—28. Oktober. [2/8.] 1916. Baltimore. MD. JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

G. D. van Epps und E. Emmet Reid, *Studien über die Herstellung von Nitrilen*. Teil III. *Die katalytische Herstellung der Nitrile*. (Teil II: siehe vorstehendes Ref.) Dämpfe von Essigsäure, die mit einem geringen Überschuß an NH<sub>3</sub> gemischt sind, ergeben beim Überleiten über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bezw. ThO<sub>2</sub> bei 500° bis 85% Acetonitril. Ohne Katalysator tritt keine B. des Nitrils ein. Die Ausbeute hängt von der Aktivität des Katalysators ab. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und eine Temp. von 500° stellen die besten Rk.-Bedingungen dar. Es lassen sich nach dieser Methode große Mengen Acetonitril herstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 2128—35. Oktober. [2/8.] 1916. Baltimore. MD. JOHNS HOPKINS Univ. Chem. Lab.) STEINHORST.

Emil Fischer und Hartmut Noth, *Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole und Zucker*. IV. *Derivate der d-Glucose und d-Fructose*. (III. vergl. Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1916. 570; C. 1916. II. 132.) Es wurde erstrebt, eine vollständige Reihe von der Monacyl- bis zur Pentacylverbindung der Glucose herzustellen; aus experimentellen Gründen wurden hierfür die Benzoylverbindungen gewählt. Schon bekannt sind zwei stereoisomere Pentabenzoylglucosen und eine Tribenzoylglucose, die durch eine kristallisierte Verb. mit CCl<sub>4</sub> gekennzeichnet ist, während die übrigen unvollständig benzylierten Glucosen offenbar Gemische darstellen. Mit Hilfe der Acetonverb. gelang es, die Lücken in obiger Reihe auszufüllen durch Gewinnung von kristallisierter Monobenzoyl-, Dibenzoyl- und Tetrabenzoylglucose, deren Bereitungsweise eine Gewähr für ihre Einheitlichkeit gibt. Die erste entsteht aus der Monobenzoyldiacetonglucose durch Abspaltung der beiden Acetonreste; die Tetrabenzoylglucose wurde aus der Benzobrom-d-glucose durch Behandlung mit Silbercarbonat in acetonischer Lsg. gewonnen. Für die Bereitung der Dibenzoylglucose wurde der Umweg über das Acetylderivat der Diacetonglucose gewählt, die unter Abspaltung eines Acetonrestes in die kristallisierte Monoacetylmonacetonglucose übergeht. Die hieraus mit Benzoylchlorid u. Pyridin bereitete, gut kristallisierende Acetyldibenzoylacetonglucose verliert bei partieller Hydrolyse mit verd. Mineralsäuren neben dem Acetonrest auch das Acetyl u. verwandelt sich in die kristallisierte Dibenzoylglucose. Wie ersichtlich, wird hier neben der Abspaltung des Acetons ein neuer Kunstgriff benutzt, der auf der leichteren Löslichkeit des Acetyls gegenüber den fester haftenden Benzoylgruppen beruht; es steht zu hoffen, daß er sich auch in anderen ähnlichen Fällen bewähren wird.

Die folgende Tabelle enthält die jetzt bekannten 6 Benzoylderivate der Glucose. Mit Ausnahme der Pentaverb. enthalten alle diese Stoffe die reduzierende Gruppe der Glucose in freiem Zustand:

	F. (korr.)	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> in etwa 5%ig. alkoh. Lsg.	
		nach 10 Minuten	nach 1–6 Tagen
Monobenzoylglucose + H <sub>2</sub> O . . . . .	104–106°	+47,3°	+49,3°
Dibenzoylglucose . . . . .	145–146°	+56,2°	+66,7°
Tribenzoylglucose + CCl <sub>4</sub> . . . . .	65–80°	–81,1°	–95,3°
Tetrabenzoylglucose + Pyridin . . . . .	103–104°	+62,1°	+59,7°
Tetrabenzoylglucose . . . . .	119–120°	+70,6°	–
Pentabenzoylglucose $\alpha$ . . . . .	157–177°	+107,6°	} in Chlf.
Pentabenzoylglucose $\beta$ . . . . .	187°	+23,7°	
	unscharf		

An Strukturisomeren der Benzoylverb. der Glucose sind möglich 5 Monobenzoyl- und 5 Tetrabenzoylderivate; ferner 10 Dibenzoyl- und 10 Tribenzoylverb.; mit Einschluß der Pentabenzoylglucose also 31 Formen, die sich infolge der Stereoisomerie noch verdoppeln. Die synthetische Monobenzoylglucose der Vff. ist enthalten in dem amorphen *Vacciniin*, das C. GRIEBEL (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 19. 241; C. 1910. I. 1540) in den Preiselbeeren gefunden und bereits als Monobenzoylglucose angesprochen hat. Die Isolierung der Monobenzoylglucose gelang durch Benutzung der Acetonverb., die aus der Benzoylglucose durch Behandlung mit acetonischer Salzsäure regeneriert werden können. — Von der *Fructose* wurde eine Reihe von *Benzoyl-*, *p-Brombenzoyl-* und *Acetylacetonderivaten* rein erhalten; die Gewinnung von krystallisierter Monobenzoyl- und Tribenzoylfructose gelang noch nicht. Dagegen nimmt die Diacetonfructose leicht eine Triacetylgalloylgruppe auf. Durch Einw. von Alkali lassen sich die drei Acetylgruppen abspalten, und es entsteht die krystallisierte *Galloxydiacetonfructose*, aus der durch weitere Abspaltung der beiden Acetongruppen *Monogalloylfructose* bereitet wurde. Sie ist neben der Penta-(trimethylgalloyl)- $\beta$ -glucose der einzige krystallisierte Stoff unter den zahlreichen synthetisch dargestellten Galloylderivaten der Zucker u. mehrwertigen Alkohole. Die Monogalloylfructose gleicht durchaus der amorphen Monogalloylglucose, u. ihre Nichtfällbarkeit durch Leimlsg. bestätigt die frühere Beobachtung, daß eine einzige Galloylgruppe nicht genügt, um die Zucker in Gerbstoffe zu verwandeln.

Experimenteller Teil. *Benzoyldiacetonglucose*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>, (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O, B. durch Aufbewahren von 10 g Diacetonglucose mit 5,7 g Chinolin (bezw. der entsprechenden Menge Pyridin) u. 5,5 g Benzoylchlorid im verschlossenen Gefäß bei 50–55°, nach 2½–3 Tagen Schütteln der festgewordenen M. mit W. und Ä. bis zur Lsg., sukzessives Waschen der äth. Schicht mit 2%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2%ig. KHCO<sub>3</sub>-Lsg. u. W. u. Verdampfen nach dem Filtrieren bei Unterdruck, darauf langsames Verdunsten der Lsg. des zähflüssigen Rückstandes in wenig Aceton (im Exsiccator) und Krystallisierenlassen der mit Tierkohle gekochten, filtrierten und eingedampften Lsg. in h. Aceton; Krystalle; schm. nach Sintern von 60° ab bei 63–64° (korr.); dest. im Hochvakuum unzers.; läßt sich in kleinen Mengen auch bei gewöhnlichem Druck destillieren; swl. in W.; zll. in organischen Mitteln außer PAe. und Lg.; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>18</sup> = –49,7° (0,0755 g gel. in 1,5140 g A.); = –49,6° (0,0869 g gel. in 1,7385 g A.); schmeckt mäßig bitter u. reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht.

*Benzoylmonoacetonglucose*, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>·C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O, B. durch 70 Minuten langes Aufbewahren der bei 50° hergestellten, mit 15 cem 2-n. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 50° versetzten Lsg. von 10 g Benzoylacetonglucose in 45 cem A. bei 50°, Neutralisieren der gekühlten Lsg. gegen n. NaOH mit Lackmus, Verdampfen bei Unterdruck zur Trockne und Austrocknen des Rückstandes mit Essigäther, der beim Verdunsten die Mono-

acetonglucose hinterläßt, die von unveränderter Diacetonglucose durch Auslaugen mit Ä. gereinigt wird; Krystalle aus h. Methylalkohol;  $[\alpha]_D^{15} = +7,4^{\circ}$  (0,191 g gel. in 3,8250 g A.);  $= +8,5^{\circ}$  (Konz. der alkoh. Lsg. = 0,535%);  $= +7,6^{\circ}$  (Konz. = 0,493%); schm. bei 195–197° (korr.) ohne Bräunung und zers. sich bei höherer Temp.; reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht; swl. in k. W., Ä., PAe., wl. in k. A.; zll. in h. A., h. Aceton, h. Essigäther, h. Chlf. u. w. Eg.; gibt durch 14-stdg. Aufbewahren mit 2,2 Mol. Benzoylchlorid in überschüssigem Chinolin bei 60° *Tribenzoylacetonglucose*.

*Monobenzoylglucose*,  $C_8H_{11}O_6 \cdot C_7H_5O$ , B. durch Zugabe von 150 ccm n.  $H_2SO_4$  in 75 ccm W. von 70° zu der bei 70° bereiteten Lsg. von 15 g *Monobenzoyldiacetonglucose* (bezw. der entsprechenden Menge *Monobenzoylmonoacetonglucose*) in 150 ccm 50%ig. Essigsäure, 4-stdg. Aufbewahren des Gemisches unter häufigem Umschütteln bei 70°, nach dem Abkühlen Neutralisieren mit reinem  $BaCO_3$ , Filtrieren, sorgfältiges Auswaschen des schlammigen Rückstandes mit W. u. A. und Auslaugen des Rückstandes des verdampften Filtrats mit Aceton, aus dem die Verb. als amorphe M. erhalten wird; als Monohydrat in strähnenartigen Krystallen durch Lösen in h. Essigäther und Verdunsten im Vakuum oder in derben, glänzenden Krystallen aus Aceton;  $[\alpha]_D^{21}$  (nach 10 Minuten)  $= +45,76^{\circ}$  (0,1542 g gel. in 3,1085 g W.); nach 24 Stdn.  $= +44,57^{\circ}$ ; ein zweites Präparat gab nach 10 Min.  $[\alpha]_D^{21} = +46,3^{\circ}$ , nach 24 Stdn.  $+44,9^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D^{20}$  nach 10 Minuten  $+47,32^{\circ}$ , nach 24 Stdn.  $+49,34^{\circ}$  (0,1093 g gel. in 2,2312 g A.); ein zweites Präparat gab nach 10 Minuten  $[\alpha]_D^{20} = +47,2^{\circ}$ , nach 24 Stdn.  $+49,9^{\circ}$ ; beginnt gegen 95° zu sintern und schm. gegen 104–106° (korr.) zu einer farblosen Fl., die sich gegen 120° aufbläht u. bei höherer Temp. langsam bräunt; in wasserfreiem Znstande amorph und hygroskopisch; in krystallisiertem Zustande nicht hygroskopisch; in beiden Formen ll. in Aceton und  $CH_3OH$ ; zll. in k. W., A., w. Essigäther u. Pyridin; wl. in Bzl. u. Chlf.; fast unl. in A. u. PAe.; reagiert in wss. Lsg. neutral und schmeckt stark bitter; reduziert FEHLINGSche Lsg. nahezu ebenso stark wie die entsprechende Menge Glucose; gibt mit alkoh. Kalilauge sehr bald den Geruch nach Benzoesäureäthylester; wird durch Erhitzen mit n. HCl auf dem Wasserbade ziemlich rasch in Benzoesäure u. Traubenzucker gespalten; zeigt im krystallisierten Zustande, im Gegensatz zu der amorphen p-Brombenzoylglucose, bei mehrstgd. Erhitzen auf 100° keine Abnahme des Reduktionsvermögens; bildet bei 2-tägigem Stehen mit der 20-fachen Menge trockenem Aceton, das 1% HCl enthält, bei Zimmertemp. *Benzoyldiacetonglucose* zurück; gibt in k. wss. Lsg. mit Phenylhydrazin das *Phenylhydrazon*; hellgelbe Prismen;  $[\alpha]_D^{20}$  nach 23 Minuten  $= +11,1^{\circ}$  (0,00806 g gel. in 0,30965 g Pyridin); nach 7 Stdn.  $= +12,5^{\circ}$ ; sintert gegen 140° und schm. bei raschem Erhitzen gegen 146–147° (korr.) zu einer rotbraunen Fl., die sich bald nachher unter Aufblähen zers.; schmeckt stark bitter; swl. in W., wl. in Ä., Chlf., Bzl., PAe.; leichter l. in A. und Pyridin; gibt mit alkoh. NaOH deutlichen Geruch von Benzoesäureäthylester. Durch  $\frac{5}{4}$ -stgd. Erwärmen von Monobenzoylglucose mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade entsteht als Endprod. *Phenylglucosazon*.

Zum Vergleich wurde das von C. GRIEBEL aus dem Saft der Preiselbeeren dargestellte u. als Monobenzoylglucose angesprochene *Vacciniin* herangezogen. Es gelang, aus dem Rückstand der von GRIEBEL zur Verfügung gestellten wss. Lsg. des Rohvacciniins durch Acetylierung Benzoylmonoacetonglucose zu erhalten, die wahrscheinlich durch einen Zufall aus der zuerst gebildeten Diacetonverb. entstand. Demnach stellt das von GRIEBEL erhaltene *Vacciniin* die gleiche Monobenzoylglucose dar, wie die von den Vf. synthetisch bereitete. Aus der schlechten Ausbeute an Benzoylmonoacetonglucose bei dem Identifizierungsverf. wird geschlossen, daß in der wss. Lsg. des Rohvacciniins noch erhebliche Mengen anderer Stoffe zugegen waren.



*Tetrabenzoylglucose*,  $C_6H_5O_6 \cdot (C_7H_5O)_4$ , erhalten durch  $\frac{5}{4}$ -stdg. Schütteln von Benzobrom-d-glucose mit frisch dargestelltem Silbercarbonat u. wenig W. in acetonischer Lsg. als farblose, amorphe, blasige M., die nach ihrem Verhalten beim Erhitzen und bei Best. der optischen Drehung sehr wahrscheinlich ein Gemisch von 2 Stereoisomeren darstellt; in amorphem Zustand fast unl. in W. und k. verd. Alkali, dagegen ll. in organ. Mitteln mit Ausnahme von PAe. und Lg.; scheidet sich in feinen, farblosen Nadelchen aus der Lsg. in viel h. Lg. nach Abfiltrieren von dem beim Abkühlen zunächst ausgeschiedenen Öl; schm. nach geringem Sintern bei 119–120° (korr.) zu einer zähen Fl.; zeigt in alkoh. Lsg. bei anderthalbtägigem Aufbewahren keine Mutarotation;  $[\alpha]_D^{21} = +70,06^\circ$  (0,0943 g gelöst in 1,7819 g A.); scheidet sich aus der Lsg. des amorphen Rohprod. in der doppelten Menge w. Methylalkohols in langen, biegsamen Nadeln von unkonstantem F. ab, die sowohl W. als  $CH_3OH$  zu enthalten scheinen; verwittern im Vakuumexsiccator; geben nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 78° eine glasige, nicht hygroskopische M. von der Zus. der Tetrabenzoylglucose;  $[\alpha]_D^{17}$  nach 10 Min. = +61,5°; nach 4 Tagen +64° (0,1203 g gel. in 2,4221 g A.). — *Verb. der Tetrabenzoylglucose mit Pyridin*,  $C_34H_{28}O_{10} + C_5H_5N$ , erhalten in farblosen Nadeln durch langsames Abkühlen einer Lsg. von 3 g amorpher Verb. in 1,2 ccm h. Pyridin; schm. bei 103–104° (korr.); zers. sich stark von etwa 150° an, langsam schon bei 100° unter Entweichen von Pyridin; bräunt sich bei 4-tägigem Erhitzen im Hochvakuum auf 78–100° unter Abgabe des Pyridins u. einer geringen Menge Benzoesäure; verliert das Pyridin beim Kochen mit W. und beim Umkrystallisieren aus  $CH_3OH$ ;  $[\alpha]_D^{24}$  nach 7 Minuten = +62,07°, nach 24 Stdn. = +59,73° (0,0715 g gel. in 1,4867 g A.); eine zweite Best. gab für  $[\alpha]_D^{24}$  nach 7 Min. +62,71°, nach 24 Stdn. +60,45°.

*Acetyldiacetonglucose*,  $C_6H_7O_6 \cdot (C_3H_5O)_2 \cdot C_2H_3O$ , B. durch Schütteln von 20 g Diacetonglucose mit einer auf 0° gekühlten Mischung von 15 g trockenem Pyridin und 9,5 g Essigsäureanhydrid und Eingießen der 14 Stdn. im Eisschrank aufbewahrten Fl. in die doppelte Gewichtsmenge 1%ig.  $H_2SO_4$ ; farblose Plättchen aus  $CH_3OH$  mit W.;  $[\alpha]_D^{22} = -31,5^\circ$  (0,1067 g gel. in 2,1865 g A.); = -31,56° (0,1031 g gel. in 2,0828 g); schm. nach geringem Sintern bei 62–63°; beginnt im Hochvakuum bei 50–60° zu sublimieren und läßt sich unzers. darin destillieren; schmeckt sehr bitter u. reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht; wl. in k., zll. in h. W.; ll. in organischen Mitteln; gibt bei 70 Minuten langer Einw. von 2-n.  $H_2SO_4$  in alkoh. Lsg. bei 50°, Neutralisieren der eisgekühlten Lsg. mit n. NaOH gegen Lackmus und Ausziehen des Verdunstungsrückstandes der Lsg. mit Essigäther *Acetylmonacetonglucose*,  $C_6H_5O_6 \cdot C_3H_5 \cdot C_2H_3O$ ; Krystalle aus w. Aceton; sintert gegen 140° u. schm. bei 144–146° (korr.); läßt sich im Hochvakuum unzers. destillieren; reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht; schmeckt bitter u. etwas fade; ll. in W., zll. in  $CH_3OH$ , A., Aceton, Chlf. und dann sukzessive schwerer in Ä., Bzl. und PAe.

*Acetyldibenzoylacetonglucose*,  $C_6H_7O_6 \cdot C_3H_5 \cdot (C_7H_5O_2)_2 \cdot C_2H_3O$ , B. durch Zugabe unter dauernder Kühlung von 2,1 Mol. Benzoylchlorid zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von Acetylmonacetonglucose in 4,3 Mol. Pyridin und 12-stünd. Aufbewahren des Gemisches bei 50°, mehrseitige Plättchen aus w.  $CH_3OH$ ;  $[\alpha]_D^{25} = -73,98^\circ$  (0,1384 g gel. in 2,7930 g trockenem Aceton); schm. nach geringem Sintern bei 114 bis 115° (korr.); swl. in W., zwl. in k. A. u.  $CH_3OH$ ; ll. in den sonstigen Mitteln, außer Lg. in PAe. — *Dibenzoylglucose*, erhalten durch 2-stünd. Aufbewahren der mit 10 ccm 2-n.  $H_2SO_4$  versetzten Lsg. von 4 g Acetyldibenzoylmonacetonglucose in 40 ccm Aceton in einer Druckflasche bei 90°, Eindampfen der mit 200 ccm W. versetzten Lsg. bei Unterdruck auf das ursprüngliche Volumen, direktes mehrmaliges Ausäthern des beim Abtreiben des Acetons ausfallenden Sirups, Waschen des äth. Auszuges mit wenig 1%ig.  $KHCO_3$ -Lsg. und dann mit W., Verdampfen nach dem Filtrieren bei Unterdruck und vorsichtiges Umlösen des Rückstandes

aus Chlorbenzol; farblose Nadeln oder Plättchen aus Chlorbenzol;  $[\alpha]_D^{19} =$  (nach 10 Minuten)  $+56,2^\circ$  (0,0637 g gel. in 1,2621 g A.); nach 6 Tagen  $= +66,7^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19}$  (eines zweiten Präparates)  $= +55,0^\circ$ ; sintert gegen  $141^\circ$  und schm. bei  $145-146^\circ$  (korr.) zu einer farblosen Fl., die über  $180^\circ$  anfängt, braun zu werden, und sich gegen  $200^\circ$  stark zers.; swl. in k., etwas leichter in h. W.; ll. in A., Essigäther, Aceton, Pyridin, zwl. in Ä., Chlf., Acetylentetrachlorid; swl. in  $\text{CCl}_4$ , Bzl., Lg.; nahezu unl. in  $\text{KHCO}_3$ -Lsg.; wird von alkoh. Kali in der Kälte rasch, unter Auftreten des Geruches nach Benzoesäureäthylester, verseift, worauf die mit W. versetzte Fl. stark FEHLINGSche Lsg. reduziert.

*Benzoyldiacetonfructose*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6 \cdot (\text{C}_3\text{H}_6)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ , erhalten durch Lösen von trockener Diacetonfructose in trockenem Chinolin (1,3 Mol.) und Benzoylchlorid unter schwachem Erwärmen (bei Ersatz des Chinolins durch trockenes Pyridin unter anfänglicher Kühlung) bei 4-stünd. Aufbewahren des Gemisches in einem gut verschlossenen Gefäß bei  $70^\circ$ , Ausäthern des abgekühlten Krystallkuchens mit Ä. und W. (2:1) u. Eindampfen der äth. Lsg. bei Unterdruck nach dem Waschen mit 1%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1%ig.  $\text{KHCO}_3$ -Lsg. und W.; Krystalle aus h. Lg. unter Zusatz von etwas Tierkohle;  $[\alpha]_D^{20} = -161,2^\circ$  (0,0844 g gel. in 1,9223 g A.);  $= -161,6^\circ$  (0,1427 g gel. in 2,8600 g A.); schm. nach geringem Sintern bei  $107-108^\circ$  (korr.) u. destilliert bei vorsichtigem Erwärmen im Hochvakuum unzersetzt; schmeckt schwach bitter; fast unl. in k., wl. in w. W., ll. in den gewöhnlichen organischen Mitteln, außer PAe. und Lg.; reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht; reagiert in alkoh. Lsg. nicht mit Phenylhydrazin; liefert mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in essigsaurer Lsg. ein Prod., das als Monobenzoylfructose angesprochen wird; es ist eine schaumige, amorphe, schwach gelbe M., ll. in W., schwerer l. in A., die FEHLINGSche Lsg. stark reduzierte.

*Benzoylmonacetonfructose*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ , erhalten durch Erwärmen der mit 6 cem n. HCl versetzten Lsg. von 8 g Benzoyldiacetonfructose in 20 cem Aceton bei  $50^\circ$  u. einmal wiederholte Zugabe von 4 cem n. HCl nach je 10 Min. bei  $50^\circ$ ; feine Nadelchen aus w. Aceton,  $\text{CH}_3\text{OH}$  oder A.;  $[\alpha]_D^{16} = -151,64^\circ$  (0,0326 g gel. in 3,2626 g A.);  $= -152,25^\circ$  (0,0350 g gel. in 3,5030 g A.); sintert von  $185^\circ$  (korr.) in wachsendem Maße und schm. bei  $202-204^\circ$  (korr.); schmeckt sehr bitter; swl. in k., etwas mehr l. in w. W.; ll. in h. A.; ll. in k. Aceton; wl. in PAe., Ä.,  $\text{CCl}_4$ ; l. in Chlf., n. Bzl. und Eg., sll. in Pyridin; reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht und reagiert gegen Lackmus neutral; gibt beim Eintragen in eine Mischung von 2,1 Mol. Benzoylchlorid und 3,3 Mol. Pyridin und 18-stünd. Aufbewahren des Gemisches bei  $50^\circ$  ein Prod. von der Zus. der *Tribenzoylmonacetonfructose*; swl. in W., ll. in den gewöhnlichen organischen Solvenzien außer Lg. u. PAe.; reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht; gibt bei mäßiger Behandlung mit verd. Mineralsäuren ein Prod. von der Zus. der *Tribenzoylfructose*;  $[\alpha]_D^{15} = -249,75^\circ$  (0,0707 g gel. in 1,4182 g A.);  $= -248,4^\circ$ ; ohne scharfen F.; swl. in W., ll. in den üblichen organischen Mitteln außer Lg. und PAe.; reduziert FEHLINGSche Lsg. ungefähr so stark wie die entsprechende Menge Traubenzucker.

*p-Brombenzoyldiacetonfructose*,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6 \cdot (\text{C}_3\text{H}_6)_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_4\text{OBr}$ , erhalten durch 4-stünd. Erhitzen von 10 g Diacetonfructose mit 6 g trockenem Chinolin u. 8,9 g p-Brombenzoylchlorid auf  $70^\circ$ ; Ausäthern, Waschen der äth. Schicht und Eindampfen des Ä. in angegebener Weise; gelbliche Prismen oder Nadeln aus A.; schm. nach geringem Sintern bei  $136-137^\circ$  (korr.); ll. in Ä., Aceton, Bzl., Chlf. und h. A., gibt zu 2,5 g in 25 cem Aceton gel. und mit 15 cem n. HCl versetzt, bis zur Klärung des Gemisches auf dem Wasserbade erwärmt, nach mehrmaliger Zugabe von 10 cem n. HCl *p-Brombenzoylmonacetonfructose*,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6 \cdot \text{C}_3\text{H}_6 \cdot \text{C}_7\text{H}_4\text{OBr}$ ; sintert schwach von etwa  $203^\circ$  ab und schm. zwischen  $222-225^\circ$  (korr.); swl. in W., wl. in Ä., Bzl. und Lg., zll. in Essigäther, ll. in A., Aceton und Pyridin; gibt zu 10 g mit 8,3 g trockenem Chinolin und 12 g p-Brombenzoylchlorid 2 Std. auf  $75^\circ$  erhitzt

*Tri-(p-brombenzoyl)-acetonfructose*,  $C_6H_7O_6 \cdot C_3H_5 \cdot (C_7H_4OBr)_3$ ; Krystalle aus A.;  $[\alpha]_D^{16} = -365^{\circ}$  (0,0805 g gel. in 1,6132 g trockenem Aceton);  $= -364,1^{\circ}$  (0,1582 g gel. in 3,1687 g Aceton); schm. bei  $142-143^{\circ}$  (korr.); fast unl. in W., ll. in Ä., Essigäther, Chlf., Aceton, weniger l. in k. A. und Bzl., swl. in PAe.; gibt durch Hydrolyse mit HCl in essigäth. Lsg. die freie *Tri-(p-brombenzoyl)-fructose*; in W. wl., amorphe Masse; ll. in organischen Mitteln, außer Lg. und PAe. reduziert FEHLINGSche Lösung stark.

*Acetyldiacetonfructose*,  $C_6H_7O_6(C_3H_5)_2 \cdot C_2H_5O$ , erhalten durch Schütteln von pulverter und trockener Diacetonfructose mit einer auf  $0^{\circ}$  gekühlten Mischung von trockenem Pyridin (2,5 Mol.) und dest. Essigsäureanhydrid (1,2 Mol.) bis zur Lsg., 14-stünd. Aufbewahren des Gemisches bei  $0^{\circ}$  im verschlossenen Gefäß und Eingießen des Gemisches in dünnem Strahl in Eiswasser; Nadeln oder Warzen aus w. Lg.;  $[\alpha]_D^{18} = -176,3^{\circ}$  (0,0832 g gel. in 1,7977 g A.);  $[\alpha]_D^{17} = -176,75^{\circ}$  (0,0788 g gel. in 1,6615 g A.); schm. bei  $76-77^{\circ}$ ; sublimiert im Vakuum leicht; läßt sich bei gewöhnlichem Druck in kleiner Menge destillieren; schmeckt bitter; l. in h. W.; ll. in den gewöhnlichen organischen Mitteln, außer k. Lg. und PAe.; reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. — *Acetylmonacetonfructose*,  $C_6H_7O_6 \cdot C_3H_5 \cdot C_2H_5O$ , erhalten durch 1-stünd. Aufbewahren der Lsg. von 10 g Acetyldiacetonfructose in 40 ccm A. mit 40 ccm  $\frac{1}{3}$ -n.  $H_2SO_4$  bei  $40^{\circ}$ , Neutralisieren des Gemisches mit reinem  $BaCO_3$  gegen Kongo und Eindampfen des Filtrats; Krystallisation aus w. Essigäther;  $[\alpha]_D^{19} = -180,6^{\circ}$  (0,0840 g gel. in 1,7447 g A.);  $[\alpha]_D^{18} = -179,6^{\circ}$  (0,1160 g gel. in 2,3999 g A.); schm. nach geringem Sintern bei  $154-155^{\circ}$  (korr.); ll. in W., A., Ä., Chlf., schwerer l. in PAe. und  $CS_2$ , reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht; die Lsgg. in w. Bzl. und  $CCl_4$  werden beim Abkühlen gallertartig. — Durch Erhitzen von Acetylmonacetonfructose mit  $\frac{1}{2}$ -n.  $H_2SO_4$  auf  $70^{\circ}$  wird ein Prod. erhalten, das FEHLINGSche Lsg. stark reduziert; vermutlich wird hierbei zunächst die freie Monoacetylfructose gebildet.

*Triacetylmonacetonfructose*,  $C_6H_7O_6 \cdot C_3H_5 \cdot (C_2H_5O)_3$ , erhalten durch Schütteln von trockener Acetylmonacetonfructose mit einem auf  $0^{\circ}$  gekühlten Gemisch von trockenem Pyridin (3,7 Mol.) und Essigsäureanhydrid (2,2 Mol.) bis zur Lsg. und Ausgießen des 14 Stdn. bei  $0^{\circ}$  aufbewahrten Gemisches, in feinem Strahl in  $\frac{1}{4}$ -n.  $H_2SO_4$ ; farblose Prismen aus W.;  $[\alpha]_D^{23} = -134,9^{\circ}$  (0,0575 g gel. in 1,0644 g A.);  $[\alpha]_D^{22} = -135,6^{\circ}$  (0,0751 g gel. in 1,3686 g A.); schm. nach geringem Sintern bei  $99-101^{\circ}$  (korr.); dest. bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zers.; ll. in organischen Solvenzien außer Lg. u. PAe.; schmeckt sehr bitter; reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht; gibt, 1 Stunde mit der 10-fachen Menge einer Mischung von 1 Teil rauchender HCl und 9 Tln. 50%ig. Essigsäure auf  $50^{\circ}$  erwärmt, eine stark reduzierende Substanz, die vermutlich teilweise aus *Triacetylfructose* besteht.

*Benzoyldiacetylmonacetonfructose*,  $C_6H_7O_6 \cdot C_3H_5 \cdot (C_2H_5O)_2 \cdot C_7H_5O$ , erhalten durch Lösen von trockener Benzoylmonacetonfructose in trockenem Pyridin (4,9 Mol.) und dest. Essigsäureanhydrid (2,4 Mol.) durch kurzes Erwärmen auf  $40^{\circ}$ , sofortiges Abkühlen, 18-stünd., verschlossenes Aufbewahren bei  $0^{\circ}$  und Eingießen der Mischung in Eiswasser; blumenkohlähnliche Aggregate aus w. Lg.;  $[\alpha]_D^{22} = -132,5^{\circ}$  (0,0604 g gel. in 1,2071 g A.);  $[\alpha]_D^{17} = -131,6^{\circ}$  (0,0708 g gel. in 1,4171 g A.); sintert gegen  $75^{\circ}$ , schm. bei  $77-78^{\circ}$ ; läßt sich bei gewöhnlichem Druck in geringer Menge destillieren; reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht; schmeckt bitter; swl. in W., ll. in den üblichen organischen Mitteln außer PAe., Lg. u.  $CS_2$ . — *Acetyldibenzoylmonacetonfructose*,  $C_6H_7O_6 \cdot C_3H_5 \cdot (C_7H_5O)_2 \cdot C_2H_5O$ , erhalten durch 12-stünd. Aufbewahren von Acetylmonacetonfructose mit 2,3 Mol. Chinolin u. 2,1 Mol. Benzoylchlorid bei  $55^{\circ}$ ; Plättchen aus h. Methylalkohol;  $[\alpha]_D^{21} = -269,4^{\circ}$  (0,1023 g gel. in 2,0658 g A.);  $[\alpha]_D^{24} = -269,4^{\circ}$  (0,0712 g gel. in 1,4422 g A.); schm. nach geringem Sintern bei  $108-109^{\circ}$  (korr.); swl. in W. und deshalb wahrscheinlich auch geschmacklos; ll.

in den üblichen organischen Mitteln außer PAe. u. Lg. — *Acetyl-di-(p-brombenzoyl)-acetonfructose*,  $C_6H_7O_6 \cdot C_3H_5 \cdot (C_7H_4OBr)_2 \cdot C_2H_3O$ , erhalten durch 3-stünd. Erwärmen einer Lsg. von Acetylmonacetonfructose in 2,6 Mol. trockenem Chinolin mit 2,2 Mol. p-Brombenzoylchlorid auf 60°, Ausäthern, Waschen und Eindampfen der äth. Lsg. in angegebener Weise; große Krystalle aus h. A.;  $[\alpha]_D^{15} = -288,0^\circ$  (0,1408 g gel. in 2,8167 g Aceton);  $[\alpha]_D^{17} = -288,2^\circ$  (0,1939 g gel. in 3,8843 g Aceton); schm. nach geringem Sintern bei 146—147° (korr.); wl. in W. und schmeckt nicht; zll. in Essigäther und Bzl.; sll. in h. A.

*Triacetylgalloyldiacetonfructose*,  $C_6H_7O_6 \cdot (C_6H_5)_2 \cdot [CO \cdot C_6H_4 \cdot (C_2H_3O)_3]$ , erhalten durch 60-stünd. Erwärmen einer Lsg. von 10 g Diacetonfructose in 23 g trockenem Chlf. u. 6,4 g trockenem Chinolin, mit 13,3 g gepulvertem Triacetylgalloylchlorid in verschlossener Flasche auf 60°, Schütteln der abgekühlten Lsg. mit 100 ccm 1%ig. HCl, Verdampfen der mit W. gewaschenen und filtrierten Chlf.-Schicht bei Unterdruck, 20-stünd. Schütteln der filtrierten Lsg. des Rückstandes in 300 ccm trockenem Ä. mit der gleichen Menge W., Zugabe von Essigäther, zweimaliges Schütteln der äth. Schicht mit 2%ig.  $KHCO_3$ -Lsg. und mit W., Filtrieren und Eindampfen bei Unterdruck und Krystallisieren des Rückstandes aus  $CH_3OH$ ; Prismen aus  $CH_3OH$  u. Aceton;  $[\alpha]_D^{16} = -118,33^\circ$  (0,1379 g gel. in 2,7549 g trockenem Aceton);  $[\alpha]_D^{20} = -118,17^\circ$  (0,0228 g gel. in 2,2795 g Aceton); sintert von 154° u. schm. bei 157—159° (korr.); fast unl. in W.; ll. in Essigäther und Bzl., sll. in Chlf., zwl. in k. A. und Ä., fast unl. in PAe.

*Galloyldiacetonfructose*,  $C_6H_7O_6 \cdot (C_6H_5)_2 \cdot C_7H_5O_4$ , erhalten durch Übergießen von 15 g gepulverter Triacetylgalloyldiacetonfructose mit 140 ccm A., Zutropfenlassen von 112 ccm 2-n. NaOH unter starkem Umschütteln binnen 10 Minuten, 1-stünd. Stehenlassen nach Zugabe von 95 ccm W., Neutralisation gegen Lackmus mit n.  $H_2SO_4$ , welche Operationen samt und sonders unter strengem Luftabschluß in einer Wasserstoffatmosphäre auszuführen sind, darauf Abdestillieren des A. bei Unterdruck, Extraktion des verbleibenden Sirups mit Essigäther, Verdampfen der essigäth. Lsg. nach Waschen mit wenig W. und Filtrieren bei Unterdruck und Lösen des Rückstandes in Chlf., aus dem die Verb. sich bald in Krystallen abscheidet; mkr., zu Aggregaten verwachsene Nadelchen durch Verdunsten der mit PAe. vermischten, filtrierten Essigätherlsg.;  $[\alpha]_D^{18} = -141,24^\circ$  (0,1130 g gel. in 2,2569 g trockenem Aceton);  $[\alpha]_D^{15} = -141,79^\circ$  (0,0886 g gel. in 1,7721 g Aceton); sintert im Capillarrohr von ungefähr 180° an und schm. unter gelinder Bräunung bei 199 bis 200° (korr.); schmeckt sehr bitter u. schwach adstringierend; ll. in A., Aceton, Essigäther, Ä., wl. in Chlf., Lg. und k. W., fast unl. in k. Bzl. und PAe.; gibt in alkoh. Lsg. mit  $FeCl_3$  tiefblaue Farbe; bildet im Gegensatz zur Galloylfructose in fast 1%ig., wss. Lsg. sowohl mit wss. Lsgg. von Pyridin (20%) wie von Brucinacetat (10%) milchige Trübungen.

*Monogalloylfructose*,  $C_6H_{11}O_6 \cdot CO \cdot C_6H_4(OH)_3$ , erhalten durch 1½-stünd. Aufbewahren von 5 g Galloyldiacetonfructose mit 50 ccm ½-n.  $H_2SO_4$  bei 70°, Neutralisieren nach dem Abkühlen auf 0° mit n. NaOH, Eindampfen bei Unterdruck, mehrmaliges Ausziehen des Rückstandes mit lauwarmem A. und Eindampfen der filtrierten Lsg. bei Unterdruck zur Trockne; verfilzte Nadeln durch Einengen der filtrierten Lsg. in wenig w. PAe. zur Sirupkonsistenz u. langsame Luftverdunstung; Nadeln beim spontanen Eindunsten der acetonischen und wss. Lsgg.;  $[\alpha]_D^{19} = -80,4^\circ$  (0,1054 g gel. in 2,2317 g W.);  $[\alpha]_D^{18} = -80,9^\circ$ ; sintert beim Erhitzen im Capillarrohr bei 110° und zeigt bei 150—155° starkes Aufschäumen; ll. in W., zll. in k. A., Propylalkohol und Pyridin, wl. in Essigäther, Aceton, Bzl. und Acetylen-tetrachlorid; fast unl. in Ä., PAe. und Chlf.; reagiert in wss. Lsg. gegen Lackmus neutral, schmeckt nur schwach bitter und reduziert FEHLINGSche Lsg. beim Erwärmen stark; gibt in alkoh. Lsg. mit einer 10%ig. alkoh. Lsg. von Kaliumacetat

sofort einen farblosen, amorphen Nd., der beim Erwärmen zähflüssig wird; gibt in wss. Lsg. mit  $\text{FeCl}_3$  sehr starke Blaufärbung; gibt in 5%ig. wss. Lsg. mit wss. Lsgg. von Pyridin, Brucin- und Chininacetat oder einer 1%ig. Leimlösung keine Fällungen; geseht in 25%ig. alkoh. Lsg. mit der gleichen Menge einer 10%ig. alkoh. Lsg. von Arsensäure rasch zu einer dicken Gallerte. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1916. 1294—1327. 21/12. 1916. Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

FÖRSTER.

D. Foulkes, *Änderungen des Drehungsvermögens der Galaktose und Glucose in Propylalkohol von verschiedener Konzentration*. Die vom Vf. ausgeführten Bestst. ergaben, daß das Drehungsvermögen der Galaktose mit steigendem Alkoholgehalt ab-, dasjenige der Glucose aber zunimmt. Gefunden wurden folgende Werte: Drehungsvermögen der Galaktose in 10%ig. Propylalkohol =  $+79^{\circ} 66'$  (0,2615 g gel. in 25 cem), in 20%ig. Propylalkohol =  $+76^{\circ} 137'$  ( $p = 0,2490$ ), in 30%ig. Propylalkohol =  $+74^{\circ} 044'$  ( $p = 0,2476$ ), in 40%ig. Propylalkohol =  $+71^{\circ} 56'$  ( $p = 0,2329$ ), in 50%ig. Propylalkohol =  $+68^{\circ} 97'$  ( $p = 0,2084$ ), in 60%ig. Propylalkohol =  $+64^{\circ} 96'$  ( $p = 0,1781$ ). Drehungsvermögen der Glucose in 10%ig. Propylalkohol =  $+52^{\circ} 20'$  (0,2514 gel. in 25 cem), in 20%ig. Propylalkohol =  $+52^{\circ} 81'$  ( $p = 0,23088$ ), in 30%ig. Propylalkohol =  $+53^{\circ} 22'$  ( $p = 0,2505$ ), in 40%ig. Propylalkohol =  $+53^{\circ} 48'$  ( $p = 0,2571$ ), in 50%ig. Propylalkohol =  $+55^{\circ} 35'$  ( $p = 0,2258$ ), in 60%ig. Propylalkohol =  $+55^{\circ} 44'$  ( $p = 0,1953$ ), in 70%ig. Propylalkohol =  $+56^{\circ} 81'$  ( $p = 0,0968$ ). (Journ. Pharm. et Chim. [7] 14. 364—66. 16/12. 1916. Lab. von BOURQUELOT.)

DÜSTERBEHN.

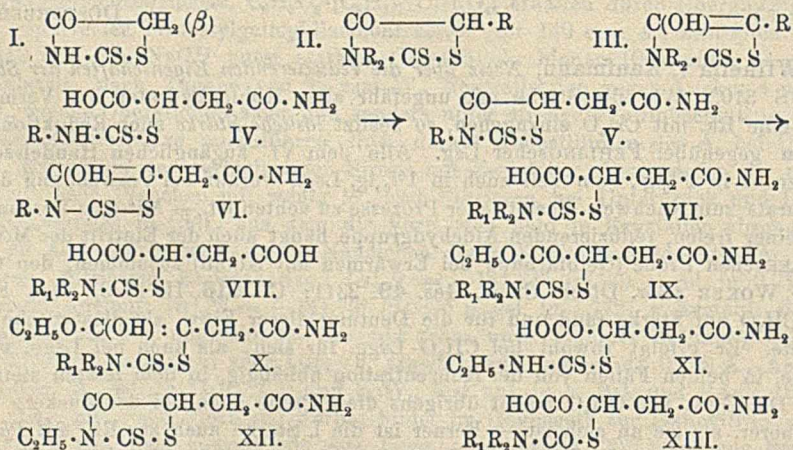
Wilhelm v. Kaufmann, *Notiz über die reduzierenden Eigenschaften der Stärke*. (Vgl. S. 310.) Wie die Stärke mit ungefähr allen Kohlenhydraten das Vermögen teilt, eine Rk. mit  $\text{CH}_2\text{O}$  einzugehen, so besitzt lösliche Stärke auch Reduktionsvermögen gegenüber FEHLINGScher Lsg. Alle dem Vf. zugänglichen Handelssorten zeigten es in 1%ig., zum Teil auch in 1%<sub>00</sub>ig. Lsg., worauf bei Verwendung dieses Präparats zum Nachweis diastatischer Prozesse zu achten ist. — Mit dem Vorhandensein einer freien, reduzierenden Aldehydgruppe hängt auch der Eintritt der MOOREHELLERSchen Probe (Gelbfärbung bei Erwärmen mit Alkali) zusammen, den GERTRUD WOKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2311; C. 1916. II. 1033) nach Einw. von  $\text{CH}_2\text{O}$  auf Stärke fand und für die Deutung dieser Einw. als diastatische verwertete. Er erfolgt sowohl bei  $\text{CH}_2\text{O}$ -Lsgg. für sich, als auch bei Lsgg. von l. Stärke, in beiden Fällen von der Konzentration abhängig, in dem letzten stets bei 1%. Die Ggw. von  $\text{CH}_2\text{O}$  macht übrigens diese Probe auch bei den Zuckern noch unsicherer, als sie an sich ist. — Ferner ist die l. Stärke auch zur Rk. mit *Phenylhydrazin* befähigt; beim Erwärmen damit in essigsaurer Lsg. entstehen gelbbraune Ndd., die sich beim Erkalten vermehren. Wenn WOKER nach Einw. von  $\text{CH}_2\text{O}$  eine farblose Verb. erhalten hat, so spricht dies jedenfalls nicht für Stärkeabbau, sondern vielleicht für Verwechslung mit einer Verb. des  $\text{CH}_2\text{O}$ . (Biochem. Ztschr. 78. 371—74 20/1. 1917. [16/11. 1916.] Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.)

SPIEGEL.

Sten Kallenberg, *Stereochemie der Rhodanine*. Die Kondensation der Rhodanine mit Aldehyden deutet auf eine gewisse Beweglichkeit des  $\beta$ -Wasserstoffs; des weiteren ist aus Analogiegründen zu erwarten, daß den Rhodaninen, die ein Wasserstoffatom am  $\beta$ -Kohlenstoffatom enthalten, auch eine Thiazolinkonstitution entsprechend den Formeln II. und III. zukommen kann. Eine Verb. der Formel II. enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, während dies für Verb. der Formel III. nicht zutrifft. Es wurde daher unternommen, optisch-aktive Rhodanine darzustellen, um einen Einblick in die Tautomerieverhältnisse dieser Körper zu erhalten. Er-

hitzen von aktiver Trithiocarbondi- $\alpha$ -milchsäure mit Anilin gab *inaktives N-Phenyl- $\beta$ -methylrhodanin*. Weiter wurde die Darst. opt.-akt. Rhodanine durch Umsetzung von l-Bromsuccinaminsäure mit Dithiocarbamaten versucht, wobei nach Möglichkeit die primär entstandenen Thiocarbaminthiomalaminsäuren (IV.) isoliert wurden. Bei dieser Rk. waren die Lsgg. auch nach beendigter Umsetzung stets opt.-akt., ebenso die Säurehydrate, soweit sie isoliert werden konnten, dagegen waren die Rhodanine inaktiv und gaben nach Behandlung mit Alkalien inaktive Hydrate, die mit aus inaktiver Jodsuccinaminsäure dargestellten SS. identisch waren. Demnach scheint das Stadium V. nicht zu existieren, sondern den Rhodaninen ist die *Thiazolinformel VI.* zuzuschreiben; da die Hydrate der Formel IV. aktiv sind, ist anzunehmen, daß das Zwischenstadium V. sehr schnell durchlaufen wird.

Bei Umsetzung von Dithiocarbamaten aus einem sekundären Amin mit l-bromsuccinaminsäuren Salzen werden *optisch-aktive Säuren der Formel VII.* erhalten. Durch Erhitzen mit W. oder SS. geben diese SS. zweibasische *inaktive Thiocarbaminthioäpfelsäuren (VIII.)*, so daß vollständige Racemisierung während der Verseifung eingetreten ist. Bei Verss., sie zu esterifizieren, wurden ebenfalls *inaktive Ester der Formel IX. oder X.* erhalten, was verständlich erscheint, da die Ester hier gewissermaßen den Rhodaninanhydriden bei den vorigen SS. entsprechen. Durch Oxydation mit Permanganat konnte in einigen dieser SS. das Thiocarbonylschwefelatom gegen Sauerstoff ausgetauscht werden, wodurch eine *optisch-aktive Carbaminthiomalaminsäure (XIII.)* entstand.



**Experimentelles.** Als Ausgangsmaterialien wurden l- $\beta$ -Bromsuccinaminsäure, rac.  $\beta$ -Jodsuccinaminsäure und die Kaliumsalze der entsprechenden Dithiocarbaminsäuren verwendet. l- $\beta$ -Bromsuccinaminsäure wurde nach P. WALDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2769; C. 96. I. 7) dargestellt, wobei Stickoxyd durch festes Natriumnitrit ersetzt wurde;  $[\alpha]_D^{18} = -70,03^\circ$  (0,6932 g gel. in absol. A. zu 14,96 ccm). — *inakt. Jodsuccinaminsäure*, erhalten durch portionsweises Zugabe von l-Bromsuccinaminsäure zu einer acetonischen Lsg. von Natriumjodid und 12-stdg. Stehenlassen; farblose Prismen; schm. nach vorangehender Braunfärbung bei 118–120°; zll. in W., A., Aceton und Essigester, wl. in Ä., unl. in Bzl. und Chlf.; setzt sich mit Kaliumxanthogenat zu inaktiver *Xanthogensuccinaminsäure* um. — *N-Phenyl- $\beta$ -methylrhodanin*, erhalten durch Zugabe von Anilin zur wss. Lsg. von d-Trithiocarbondi- $\alpha$ -milchsäure und 5-stdg. Erhitzen des ausgeschiedenen Anilinsalzes in der Reaktionslsg.; schwach gelb gefärbte, opt.-inakt. Nadeln vom F. 116°.

*d*-Äthylthiocarbaminmalaminsäure, erhalten durch mehrstündiges Turbinieren der mit 8,2 g chlorwasserstoffsauerm Äthylamin und 7,8 g CS<sub>2</sub> versetzten Lsg. von 12,5 g KOH in 40 ccm W. und darauf Zugabe einer mit Soda neutralisierten Lsg. von 19,6 g l-Bromsuccinaminsäure in 100 ccm ccm W., Ansäuern des Reaktionsgemisches nach 12-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temp. und möglichst schnelles Absaugen des Nd.; farblose Blätter vom F. 112–113° aus Aceton mit Chlf.; l. in Sodalg. unter CO<sub>2</sub>-Entw.; [α]<sub>D</sub> = +55,6° (0,2698 g gel. in Aceton zu 14,96 ccm); wird mit KMnO<sub>4</sub> tiefgreifend zers.; beim Stehen der wss. Lsg. eines Alkalisalzes der S., schneller beim Erwärmen oder beim Ansäuern mit Essigsäure, scheidet sich das Anhydrid oder Rhodanin, das *N*-Äthyl-β-rhodaninacetamid (XII.), aus; schwach gelb gefärbte, feinkörnige Krystalle vom F. 107–108°; swl. in W., leichter l. in Aceton, A. und Essigäther; gibt mit 0,49-n. NaOH eine tiefrote Lsg., aus der mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *rac.* Äthylthiocarbaminmalaminsäure ausgefällt wird, die ebenfalls durch Umsetzung von *rac.* Jodsuccinaminsäure mit Kaliumäthylthiocarbamat dargestellt wurde; farblose Blätter vom F. 108–109°.

*Anhydrid der Phenylthiocarbaminmalaminsäure*, erhalten durch Zugabe einer wss. Lsg. von Ammoniumdithiocarbamat zu der mit Soda neutralisierten wss. Lsg. von l-Bromsuccinaminsäure, nach 14-stdg. Stehen Abfiltrieren vom ausgeschiedenen *s*-Diphenylthioharnstoff u. Ansäuern mit Schwefel- oder Essigsäure; zll. in A., Aceton u. Eg.; opt.-inakt.; gibt, in W. aufgeschlämmt, bei Sättigung mit NH<sub>3</sub> *Phenylthioharnstoff*. — *l*-Diäthylthiocarbaminmalaminsäure, erhalten durch 1-stdg. Turbinieren der mit 11 g chlorwasserstoffsauerm Diäthylamin und 7,8 g CS<sub>2</sub> versetzten Lsg. von 12,5 g KOH in 50 ccm W., Zugabe einer mit Soda neutralisierten Lsg. von 19,6 g l-Bromsuccinaminsäure in 100 ccm W., nach 48 stdg. Stehen Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; farblose Prismen vom F. 126–128° aus A.; [α]<sub>D</sub> = –18,8° (0,1941 g gel. in absol. A. zu 14,06 ccm); wl. in k., leichter l. in w. W., zll. in A., Aceton und Eg., fast unl. in Ä. und CCl<sub>4</sub>; wird aus ihren Salzlgg. durch Essigsäure gefällt; gibt bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade in wss. Lsg. das saure Ammoniumsalz der entsprechenden *Dithiocarbaminäpfelsäure*; gibt beim Erhitzen in alkal. Lsg. das *Halbamid der Fumarsäure*; wird mit Ammoniak nicht gespalten; gibt bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> *Diäthylcarbaminthiomalaminsäure*; farblose Nadeln vom F. 144–145° (Zers.); [α]<sub>D</sub> = +74,3° (0,1308 g in absol. A. zu 14,96 ccm gel.). — *rac.* *Diäthylthiocarbaminmalaminsäure*, erhalten in analoger Weise aus *rac.* Jodsuccinaminsäure; farblose Prismen aus h. A.; schm. bei 131–132° (unter Zers.); gibt bei Oxydation mit KMnO<sub>4</sub> *rac.* *Diäthylthiocarbaminmalaminsäure*; kugelförmig angeordnete, farblose Prismen; F. 139–140°. — *Äthylester der rac. Diäthylthiocarbaminmalaminsäure*, erhalten beim Einleiten von gasförmiger HCl in die Lsg. der *d*- wie der *rac.* S.; farblose Prismen vom F. 85–86°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 90–100. 13/1. 1917. [6/11. 1916.] Stockholm. Techn. Hochschule.) FÖRSTER.

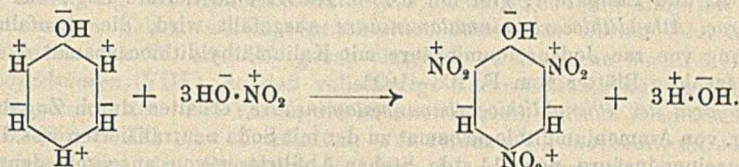
Eyvind Boedtker und O. M. Halse, *Einige Beobachtungen über die Friedel-Craftssche Reaktion*. (Vgl. O. M. HALSE, Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 451; C. 1914. II. 23.) Die FRIEDEL-CRAFTSSCHE Rk. ist umkehrbar:



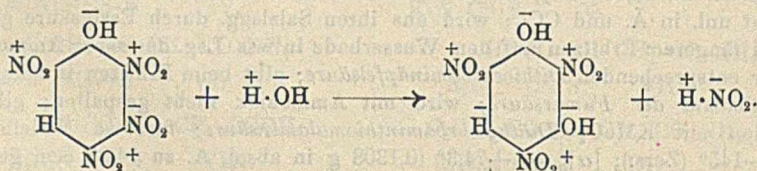
wenn man viel Bzl. und wenig AlCl<sub>3</sub> verwendet. Käufliches Xylol lieferte freilich bei 6-stünd. Erhitzen mit der 10-fachen Menge Bzl. u. 1% AlCl<sub>3</sub> auf dem Wasserbade nur sehr geringe Mengen, reines *p*-Xylol überhaupt kein Toluol, dagegen erhielten Vf. bei der gleichen Behandlung der Polyäthyl-, Polyisopropyl-, Polybutyl- und Polyamylbenzole die entsprechenden einfach substituierten KW-stoffe, das Äthylbenzol, Cumol, tertiäre Butylbenzol und Amylbenzol. Besonders leicht verlief die Spaltung beim *Cymol*. Dieses lieferte bei 10-stünd. Erhitzen mit der 10-fachen

Menge Bzl. u.  $\frac{1}{2}\%$   $\text{AlCl}_3$  Toluol in einer Ausbeute von 80% und Cumol in einer solchen von 85%. — Die Polyhalogenbenzole folgen der umgekehrten FRIEDEL-CRAFTSschen Rk. nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 444—49. Dezember. [27/9.] 1916. Christiania.)  
DÜSTERBEHN.

Harry Shipley Fry, *Weitere Stützen der Elektronenformel des Benzols und der Substitutionsregel*. VI. (Vgl. V.: Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 855; C. 1915. I. 1359.) Der Mechanismus der Nitrierung des Phenols (Phenol  $\rightarrow$  o- u. p-Nitrophenol  $\rightarrow$  1,2,4- und 1,2,6-Dinitrophenol  $\rightarrow$  Pikrinsäure) läßt sich — in Übereinstimmung mit der vom Vf. angegebenen Elektronenformel des Benzols und Substitutionsregel — durch folgende Elektronengleichung zusammenfassend wiedergeben:



Die Elektronenformel zeigt, daß im Trinitrophenol jede Nitrogruppe positiv ist, daß aber im Tetrannitrophenol eine vierte Nitrogruppe in 3- oder 5-Stellung negativ sein muß. Wenn einige Nitrogruppen positiv, andere negativ sind, muß sich dies in der Verschiedenheit ihres Verhaltens gegen gewisse Reagenzien äußern; in der Tat ist die Nitrogruppe im Nitrobenzol äußerst stabil im Vergleich zur vierten Nitrogruppe im Tetrannitrophenol, das bei der Hydrolyse mit W. salpetrige S. abspaltet:



Auch bei anderen Rkk. bestätigt sich der Satz, daß, wenn zwei Nitrogruppen o- oder p-Stellung zueinander einnehmen, die eine positiv, die andere negativ sein muß (Beispiele: Ersatz nur einer der Nitrogruppen durch negatives Hydroxyl oder Oxymethyl bei der Umsetzung mit NaOH oder  $\text{NaOCH}_3$  und Freiwerden von  $\text{NaNO}_2$ ). Das Schema des Vfs. steht ferner in vollem Einklang mit den Versuchsergebnissen von VAN ROMBURGH u. WENSINK (Verslag Akad. Wetenschappen 23. 966), welche fanden, daß die Nitrogruppe in 3-Stellung beim 2,3,4- oder 3,4,6-Trinitrodimethylanilin mit alkoh. Lsgg. von Ammoniak oder Methylamin bei der Umsetzung leicht durch  $\text{NH}_2$  oder  $\text{NH}(\text{CH}_3)$  ersetzt wird; die abgekürzten Elektronenformeln von  $\text{NH}_3$  und Methylamin sind hierbei  $\text{H}^+\text{NH}_2^-$  und  $\text{CH}_3^+\text{NH}_2^-$ . Ebenso wird die Auffassung des Vfs. gestützt durch die Resultate der Arbeiten von GIUA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma 23. 484; C. 1915. I. 733) und CONTARDI (Gazz. chim. ital. 45. 352) über Polynitroderivate des Benzols, in denen eine Nitrogruppe durch OH,  $(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{NH}_2$  und  $\text{NHCH}_3$  unter B. von Nitriten ersetzt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1323—27. Juli [13/4.] 1916. Cincinnati, O. Univ. Dep. of Chem.)  
BUGGE.

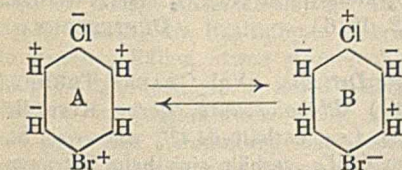
Harry Shipley Fry, *Die Einwirkung von Natriummethylat auf die Produkte der Nitrierung von o-, p- und m-Chlortoluol*. VII. (Vgl. vorst. und folg. Ref.)



Vf. stellt die Rkk. der Nitrierung von *o*-, *p*- und *m*-Chlortoluol durch schematische „Elektronengleichungen“ dar, die dem Begriff der „Elektronenisomerie“ Rechnung tragen. Nach diesem Schema enthalten die Nitrierungsprodd. des einen von zwei „Elektromeren“ negatives Chlor, die des anderen positives Chlor; nur die Isomeren mit negativem Cl (*o*- und *p*-) dürften sich daher mit Natriummethylat umsetzen, während das *m*-Isomere unter denselben Bedingungen nicht reagieren sollte. Zur Best. der Menge des ersetzten negativen Chlors wurde die Menge des bei der Umsetzung mit Na-Methylat gebildeten Chlornatriums ermittelt; am vollständigsten verlief die Rk. mit Na-Methylat in *n*. Lsg. des letzteren. Die Höchstaussbeute an isomeren Derivaten des *o*-Chlortoluols mit negativem Chlor betrug, berechnet aus dem Verhältnis  $\text{AgCl}:\text{ClNO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , 58,73%; WIBAUT erhielt auf dem Wege fraktionierter Krystallisation für diese Isomeren eine Ausbeute von 62,20% (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 32. 244; C. 1914. I. 649). Die Einw. von Na-Methylat auf die vom *p*-Chlortoluol abgeleiteten Isomeren mit negativem Chlor ergab in *n*. Lsg. für das Isomere mit negativem Cl eine Ausbeute von 36,18%; die von HOLLEMAN mittels der Schmelzkurvenmethode ermittelte Ausbeute war 42,00% (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 408; C. 1910. I. 520). Bei der Umsetzung von Na-Methylat mit den isomeren Derivaten des *m*-Chlortoluols betrug die Ausbeute an den drei Isomeren mit negativem Cl 88,49%; WIBAUT fand mittels fraktionierter Krystallisation und Schmelzkurvenmethode für diese Isomeren eine Ausbeute von 100%. Wenn die auf chemischem und physikalischem Wege ermittelten Ausbeuten an Isomeren mit negativem Cl auch nicht genau übereinstimmen, so liegen doch ihre Werte ziemlich nahe beisammen. Infolgedessen kann angenommen werden, daß der Begriff der Elektronentautomerie im Falle der Chlortoluole zu Recht Anwendung finden darf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1327—33. Juli [13/4.] 1916. Cincinnati, O. Univ. Dep. of Chem.)

BUGGE.

Harry Shipley Fry, *Weitere Stützen für die Elektronentautomerie der Benzol-abkömmlinge*. (Vgl. vorst. Reff.) Nach HOLLEMAN und HEINEKEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 34. 204; C. 1915. II. 396) gibt die Nitrierung von *p*-Chlorbrombenzol ein Gemisch der Isomeren 1,2,4- u. 1,3,4-Chlornitrobrombenzol. Das 1,2,4-Isomere reagiert beim Erhitzen mit 0,35-*n*. Na-Methylatlg. im zugeschmolzenen Rohr unter praktisch vollständiger Abspaltung des Chlors als NaCl, während das Brom intakt bleibt. Das 1,3,4-Isomere spaltet dagegen unter den gleichen Bedingungen das Brom fast quantitativ als NaBr ab und behält das Cl-Atom unverändert. Infolgedessen muß sich das 1,2,4-Isomere, das  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Br}^+$  enthält, von dem Elektromeren A ableiten, und das 1,3,4-Isomere, das  $\text{Cl}^+$  und  $\text{Br}^-$  enthält, von dem Elektromeren B; beide stehen miteinander im dynamischen Gleichgewicht im Sinne der vom Vf. angenommenen Elektronentautomerie (s. nebenst. Schema). Analoge Überlegungen gelten für die Nitrierung anderer gemischter Dihalogenbenzole (*p*-Fluorchlor-, *p*-Fluorbrom-, *p*-Chlorjod-, *o*-Chlorbrom-, *o*-Chlorjod- und *o*-Bromjodbenzol).

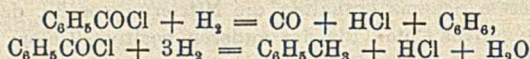


(Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1333—38. Juli. [13/4.] 1916. Cincinnati, O. Univ. Dep. of Chem.)

BUGGE.

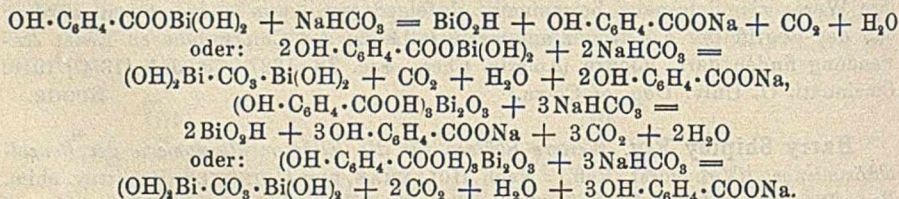
Alph. Mailhe und F. de Godon, *Über die katalytische Zersetzung des Benzoylchlorids*. Während fein verteiltes, durch Reduktion von Nickelhydroxyd gewonnenes Ni bei 270—280° auf Benzoylchlorid kaum einwirkt, ruft es bei dieser Temp. in Ggw. von H eine lebhaftere Entw. von HCl und CO unter gleichzeitiger B. von

Bzl., Toluol und Diphenyl hervor. Die B. des Benzols und Toluols wird durch die beiden Rkk.:

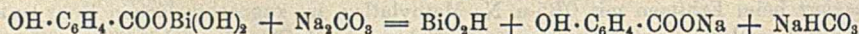


erklärt; die letztere Rk. findet nur im Beginn der Einw. statt. Die B. des *Diphenyls* ist, wie direkte Verss. bestätigt haben, auf die katalytische Wrkg. der sich zu Beginn der Operation auf der Oberfläche des Metalles bildenden geringen Schicht von Nickelchlorid auf das Benzoylchlorid zurückzuführen. — Fein verteiltes Cu bildet unter HCl-Entw. 40% *Benzoessäureanhydrid*, während 60% des Benzoylchlorids unverändert bleiben. — Wasserfreies BaCl<sub>2</sub> bildet bei 420–450° etwa 25% *Benzoessäureanhydrid* neben wenig Bzl. und gleichzeitiger Abscheidung von Kohle. Thoriumoxychlorid verhält sich nahezu wie das wasserfreie BaCl<sub>2</sub>, während PbCl<sub>2</sub> nur Spuren von *Benzoessäureanhydrid* liefert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 449–52. Dezember. [25/10.] 1916.) DÜSTERBEHN.

A. Astruc und J. Cambe, *Über die Vereinigung von Natriumdicarbonat mit gewissen Salzen, insbesondere mit Wismutsalicylat, in einigen galenischen Präparaten*. Bei der Anfertigung eines Gemisches von 3 g Wismutsalicylat, 3 g Benzonaphthol und 2,5 g NaHCO<sub>3</sub> mit Potio gummosus ad 300 cem beobachteten Vf. starke CO<sub>2</sub>-Entw. Die hier auftretende Rk. läßt sich je nach der für das Wismutsalicylat angenommenen Formel durch folgende Gleichungen wiedergeben:



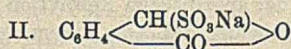
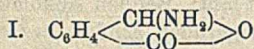
Ersetzt man das NaHCO<sub>3</sub> durch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, so tritt im Sinne der Gleichung:



keine CO<sub>2</sub>-Entw. ein. — Analoge Rkk. vollziehen sich beim Zusammenbringen von NaHCO<sub>3</sub> mit Magnesiumsalicylat, Lithiumsalicylat, Bi-, Mg- und Li-Benzoeat. Es sollte daher in solchen Gemischen das NaHCO<sub>3</sub> stets durch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ersetzt werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 14. 353–56. 16/12. 1916.) DÜSTERBEHN.

Joseph Tscherniac, *Phthalonsäure und ihre Derivate*. (Vgl. GRAEBE, TRÜMPY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 369; C. 98. I. 840) *Phthalonsäure*, derbe Krystalle mit 2H<sub>2</sub>O aus W., die bei 15° gesättigte wss. Lsg. enthält 64,4% wasserfrei S., sll. in A., Ä., wl. in Bzl., PAe., swl. in reinem Chlf.; verhält sich beim Titrieren mit Methylorange wie eine einbasische S., mit Phenolphthalein zweibasisch. — *Phthalonsäureanhydrid*, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, aus gleichen Teilen Phthalonsäure u. Acetanhydrid bei 1–2-stünd. Erhitzen, gelbliche Nadeln aus Acetanhydrid, F. 185–186° unter Aufschäumen, sll. in sd. Essigester, wl. in Ä. — *Phthalonamidsäure*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N = NH<sub>2</sub>·CO·CO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>H, aus 8,8 g Phthalonsäureanhydrid und 10 cem konz. NH<sub>3</sub> bei 0°, Prismen aus W., F. 155° (Zers.), sll. in W., gibt kein Isatin (vgl. GABRIEL, COLMAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 999; C. 1900. I. 1021). — *Phthalidcarbon säureamid*, C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N, aus 194 g Phthalonsäure, 112,2 g KOH und 65 g KCN in 4 l wss. Lsg. bei 6 tägigem Stehen unter CO<sub>2</sub>, farblose Krystalle aus W., F. 185,5°, bei 16,2° lösen sich 0,133 Tle., beim Kochen 5,757 Tle. in 100 Tln. W.; beim

Kochen mit wss. KOH entsteht Phthalidcarbonsäure. — Kocht man Natriumphthalonat mit überschüssigem  $\text{NaHSO}_4$  in W., bis etwa 1 Mol.  $\text{CO}_2$  abgespalten ist, dampft die Lsg. ein, nimmt den Rückstand mit W. und konz. HCl auf und dampft wieder ein, so gibt der Rückstand an Ä. etwas Phthalaldehydsäure u. Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_5$ , gelbe Nadeln aus Toluol, F.  $232^\circ$ , unl. in W., ab. Das Hauptprod. ist ein unl. Na-Salz, das auch beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in ein Gemisch von 200 cem 2-n. wss. Phthalonsäure und 100 cem 2-n. NaOH bei  $80^\circ$  entsteht. Das sehr beständige Salz hat die Zus.  $\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{S}$ , Krystalle mit  $2\text{H}_2\text{O}$  aus W., F.  $182^\circ$  (Zers.),



verliert im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1\text{H}_2\text{O}$  und zers. sich dann bei  $173^\circ$ , ll. in h. W., A.; da es mit wss.  $\text{NH}_3$  Aminophthalid,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  (I), Krystalle aus W., F. 169 bis  $171^\circ$ , gibt, hat es vielleicht die Konstitution II. (Journ. Chem. Soc. London 109. 1236—43. Nov. [21/8.] 1916. Streatham Hill, 49, Palace Road.) FRANZ.

Martin Freund und K. Fleischer, *Darstellung von Polycarbonsäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels der Dialkylindandione*. Kurze Schilderung der Methoden der Vff. zur Überführung der Dialkylindandione in aromatische Carbonsäuren. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 421. 12/12. 1916. Vortrag im Verein Deutscher Chemiker, Sitzung d. Fachgruppe f. organ. Chem. u. Halbfabrikate v. 20/10. 1916.) SCHÖNFELD.

K. v. Auwers, *Beiträge zur Spektrochemie der Benzolderivate*. 1. Ester von Zimtsäuren. — 2. Oxystyrole und deren Äther. Es war wünschenswert, zum Vergleich mit den kürzlich (LIEBIGS Ann. 408. 268; C. 1915. I. 936) behandelten Cumarilsäureestern die Ester ähnlich gebauter Zimtsäuren spektrochemisch zu untersuchen. In ähnlicher Weise sollten gewisse Styrolerivate zum Vergleich mit Cumaronen u. Cumaranonon dienen. Zugleich sollte geprüft werden, wie weit spektrochemische Gesetzmäßigkeiten, die an einfacheren aromatischen Verbb. festgestellt worden waren, auch bei diesen Verbb. von teilweise verwickelterem Bau Gültigkeit besitzen. Nur diese Frage soll zunächst erörtert werden.

1. Ester von Zimtsäuren. Für die Vergleichung der verschiedenen Verbb. sind die Werte der „spezifischen Exaltationen“ benutzt und im Original in Tabellen zusammengestellt worden. Das theoretische Ergebnis ist folgendes: Alkyle beeinflussen das spektrochemische Verhalten der Stammsubstanzen in bekannter Weise verschiedenartig. In der Seitenkette drücken sie, wie früher nachgewiesen, die Exaltationen der optischen Konstanten herab, und zwar Äthyl in manchen Fällen etwas stärker als Methyl. Ob die Störung in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung erfolgt, bedingt nur einen mäßigen Unterschied, wenn auch der deprimierende Einfluß im zweiten Falle etwas kräftiger ist. Sehr auffallend erscheint dagegen die gewaltige Verstärkung der Depression, die durch den Zutritt eines zweiten störenden Substituenten hervorgerufen wird. Es wird nötig sein, die Konstitution der dimethylierten SS. ( $\alpha, \beta$ -Dimethylzimtsäure und deren p-Methylderivat) durch besondere Verss. zu beweisen, zumal über die  $\beta, \delta$ -Dimethylsorbinsäure, bei der ein ähnliches optisches Verhalten beobachtet worden ist, auch andere Beobachtungen vorliegen, die mit der angenommenen Konstitution schwer vereinbar sind. Daß kernständiges Methyl in p-Stellung zur ungesättigten Seitenkette allgemein die Exaltationen steigert, wird durch weitere Beispiele erwiesen, und zwar wird durch dasselbe die Wrkg. einer einfachen Störung der Konjugation annähernd aufgehoben. Umgekehrt, doch nicht so kräftig, wirkt o-ständiges Methyl, das die Dispersion unverändert läßt, aber den Überschub im Brechungsvermögen etwas verringert. Bezüglich der Wrkg. eines Methoxyls liegen in den neu untersuchten Fällen die

Verhältnisse nicht so einfach wie bei den früher geprüften Verb. Sind in der ungesättigten Seitenkette keine Substituenten vorhanden, so gelten die bei einfacheren aromatischen Substanzen beobachteten Regelmäßigkeiten, d. h. man findet bei den methoxylierten Zimtsäuren etwas höhere spezifische Refraktionen u. erheblich kräftigere Exaltationen des Zerstreungsvermögens als bei den Stammsubstanzen. Der Regel entspricht auch die größere Steigerung beider Konstanten in der p-Verb. Dagegen vermag ein o-ständiges Methoxyl in  $\alpha$ -Methylzimtsäureester nur noch die Exaltation der Dispersion zu erhöhen, während es in der Stammsubstanz vorhandenen Überschuß der spezifischen Refraktion unverändert läßt. Bei den Abkömmlingen der  $\beta$ -Methylzimtsäure ist von einem exaltationssteigernden Einfluß des o-ständigen Methoxyls überhaupt nicht mehr die Rede; die Exaltationen sind sogar ein wenig niedriger als bei der Stammsubstanz. Diese Beobachtungen lassen sich nicht ohne weiteres mit anderen Beobachtungen in Einklang bringen (vgl. weiter unten bei den Styrolderivaten). Bei den Estern der  $\beta$ -Alkoxyzimtsäuren wirkt das Alkoxy als störender Substituent einer Konjugation ungefähr wie Alkyl.

Für die stereoisomeren Zimtsäureester wurde hinsichtlich des Verhältnisses zwischen stabilen und labilen Isomeren qualitativ das früher von anderen Autoren Beobachtete bestätigt. In quantitativer Beziehung ist im allgemeinen das prozentuale Verhältnis der Exaltationen bei den verschiedenen stereoisomeren Paaren ungefähr gleich; in roher Annäherung sind bei den allo-Formen die Exaltationen der Refraktion um  $\frac{1}{4}$  und die der Dispersion um  $\frac{1}{3}$  kleiner als bei den stabilen Isomeren. Bemerkenswerter ist, daß die Einflüsse der Substituenten nach Art und Stellung sich bei den allo-Formen in genau der gleichen Weise geltend machen wie bei den gewöhnlichen Estern.

Abgesehen von der Anomalie gewisser o-Methoxyverb. gelten auf dem Gebiete der Zimtsäureester im allgemeinen dieselben spektrochemischen Regeln wie bei den einfacheren Vertretern aliphatischer und aromatischer Körperklassen. Vermutlich wird dies auch für die meisten anderen Gruppen von Benzolderivaten zutreffen, solange es sich nicht um Körper von ungewöhnlichem Bau handelt. Hierfür bringt die vorliegende Arbeit einige Belege.

Experimentelles. *Zimtsäureäthylester*,  $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$ .  $Kp_{15}$  144,0°,  $D_{16,8}$  1,0519,  $n_D^{16,8} = 1,56118$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,93$ , für  $\beta - \alpha = +94\%$ , für  $\gamma - \alpha = +105\%$ . — *o-Methylzimtsäureäthylester*,  $C_{12}H_{14}O_2 = (CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$ .  $Kp_{12}$  148,4°,  $D_{16,3}$  1,0428,  $n_D^{16,3} = 1,55552$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,65$ , für  $\beta - \alpha = +91\%$ , für  $\gamma - \alpha = +103\%$  (?). — *p-Methylzimtsäuremethylester*,  $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOCH_3$ .  $Kp_{33}$  164–165°, F. 57 bis 58°,  $D_{56,6}$  1,0273,  $n_D^{56,6} = 1,55807$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +2,50$ , für  $\beta - \alpha = +119\%$  (?). — *o-Cumarsäurepropylester*,  $C_{15}H_{14}O_3 = (OH)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOC_3H_7$ . Aus dem Ag-Salz mit Propyljodid. Sternförmig verwachsene Nadeln aus Bzn., F. 71–72°. — *o-Methoxyzimtsäuremethylester*,  $C_{11}H_{12}O_3 = (CH_3O)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOCH_3$ . Aus o-Cumarsäure mit Dimethylsulfat.  $Kp_{18}$  161–163°,  $D_{16,7}$  1,1368,  $n_D^{16,7} = 1,58535$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +2,12$ , für  $\beta - \alpha = +137\%$ , für  $\gamma - \alpha = +163\%$ . — *p-Methoxyzimtsäureäthylester*,  $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3O)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$ .  $Kp_{12}$  177–180°, F. 48–49°,  $D_{59,2}$  1,0664,  $n_D^{59,2} = 1,56193$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +2,63$ , für  $\beta - \alpha = +156\%$ . —  *$\alpha$ -p-Dimethylzimtsäure*,  $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$ . Aus dem Ester durch Verseifung. Nadeln aus Methylalkohol, F. 169–170°. — *Methylester*,  $C_{12}H_{14}O_2$ . Aus p-Tolylaldehyd u. Propionsäuremethylester. Farbloses Öl.  $Kp_{14}$  151°,  $D_{18,3}$  1,0507,  $n_D^{18,3} = 1,56400$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,77$ , für  $\beta - \alpha = +93\%$ , für  $\gamma - \alpha = +103\%$ . —  *$\alpha$ -Methyl-o-methoxyzimtsäuremethylester*,  $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3O)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOCH_3$ . Aus o-Methoxybenzaldehyd u. Propionsäuremethylester mit Natrium. Aus dem Ag-Salz der S. mit Methyljodid.  $Kp_{13}$  165° (unkorr.),  $D_{15,2}$  1,1261,  $n_D^{15,2} = 1,57207$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,52$ , für  $\beta - \alpha = +98\%$ .

—  $\alpha$ , $m$ -Dimethyl-*o*-methoxyzimtsäure,  $C_{12}H_{14}O_8 = (CH_3O)^2(C_6H_5)_5 \cdot C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot COOH$ . Aus dem Ester. Derbe Prismen aus verd. Methylalkohol, F. 122°. — *Methylester*,  $C_{13}H_{16}O_8$ . Aus *p*-Homosalicylaldehydmethyläther und Propionsäuremethylester. Farbloses Öl. Kp.<sub>11</sub> 168° (unkorr.), D.<sup>14,6</sup><sub>4</sub> 1,0989,  $n_D^{14,6} = 1,56424$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,57$ , für  $\beta - \alpha = +97\%$ . —  $\alpha$ -Äthylzimtsäureäthylester,  $C_{13}H_{16}O_8 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot COOC_2H_5$ . Farbloses Öl. Kp.<sub>12</sub> 142–143°, D.<sup>13,75</sup><sub>4</sub> 1,0247,  $n_D^{13,75} = 1,54252$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,33$ , für  $\beta - \alpha = +68\%$ , für  $\gamma - \alpha = +76\%$ . —  $\beta$ -Methylzimtsäuremethylester,  $C_{11}H_{12}O_8 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOCH_3$ . Aus  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylphenylsäureester durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat. F. 23°, Kp.<sub>11</sub> 129 bis 129,5°, Kp.<sub>10</sub> 152°, D.<sup>12,55</sup><sub>4</sub> 1,0761,  $n_D^{12,55} = 1,56136$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,36$ , für  $\beta - \alpha = +68\%$ , für  $\gamma - \alpha = +77\%$ . — *allo*- $\beta$ -Methylzimtsäuremethylester,  $C_{11}H_{12}O_8$ . F. 26,5–27,5°, Kp.<sub>10</sub> 128–129°, D.<sup>38,1</sup><sub>4</sub> 1,0373,  $n_D^{38,1} = 1,52755$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,92$ , für  $\beta - \alpha = +36\%$ , für  $\gamma - \alpha = +40\%$ . —  $\beta$ -Methylzimtsäureäthylester,  $C_{12}H_{14}O_8 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOC_2H_5$ . Kp.<sub>9</sub> 138°, Kp.<sub>14</sub> 144,5–145,5°, D.<sup>17,4</sup><sub>4</sub> 1,0412,  $n_D^{17,4} = 1,54347$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,22$ , für  $\beta - \alpha = +57\%$ , für  $\gamma - \alpha = +64\%$ . —  $\beta$ -Methoxyzimtsäuremethylester,  $C_{11}H_{12}O_8 = C_6H_5 \cdot C(OCH_3) : CH \cdot COOCH_3$ . Kp.<sub>7</sub> 143–144°, Kp.<sub>16</sub> 157–158°, D.<sup>24,7</sup><sub>4</sub> 1,1179,  $n_D^{24,7} = 1,54971$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,19$ , für  $\beta - \alpha = 58\%$ , für  $\gamma - \alpha = +65\%$ . —  $\beta$ -Äthoxyzimtsäureäthylester,  $C_{13}H_{16}O_8 = C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot COOC_2H_5$ . Kp.<sub>13,5</sub> 165°, D.<sup>24,5</sup><sub>4</sub> 1,0593,  $n_D^{24,5} = 1,53072$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,19$ , für  $\beta - \alpha = +58\%$ , für  $\gamma - \alpha = +64\%$ . — *p*, $\beta$ -Dimethylzimtsäuremethylester,  $C_{12}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOCH_3$ . F. 43,5–44,5°, D.<sup>60,2</sup><sub>4</sub> 1,0144,  $n_D^{60,2} = 1,54084$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,80$ , für  $\beta - \alpha = +84\%$ . —  $\beta$ ,5-Dimethyl-2-methoxyzimtsäure (*1*,5-Dimethyl-*o*-cumarmethyläthersäure),  $C_{12}H_{14}O_8 = (CH_3O)^2(C_6H_5)_5 \cdot C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOH$ . Farblose Nadelchen aus verd. A. oder PAe., F. 113–115° nach geringem Erweichen. — *Methylester*,  $C_{13}H_{16}O_8$ . Aus *1*,5-Dimethyl-*o*-cumarsäure mit Dimethylsulfat. Derbe Prismen aus PAe. F. 36°, Kp.<sub>11</sub> 163,2–164,4°, D.<sup>12,7</sup><sub>4</sub> 1,0872,  $n_D^{12,7} = 1,54716$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,16$ , für  $\beta - \alpha = +62\%$ , für  $\gamma - \alpha = +70\%$ . —  $\beta$ -Methyl-*o*-methoxyzimtsäuremethylester,  $C_{12}H_{14}O_8 = (CH_3O)^2 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH \cdot COOCH_3$ . Kp.<sub>16</sub> 172–173°, D.<sup>16,65</sup><sub>4</sub> 1,1037,  $n_D^{16,65} = 1,54881$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,15$ , für  $\beta - \alpha = +59\%$ , für  $\gamma - \alpha = +66\%$ . — *allo*- $\beta$ -Methyl-*o*-methoxyzimtsäuremethylester,  $C_{12}H_{14}O_8$ . Kp.<sub>15</sub> 157,5–158,5°, D.<sup>17,0</sup><sub>4</sub> 1,0978,  $n_D^{17,0} = 1,53897$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,90$ , für  $\beta - \alpha = +40\%$ , für  $\gamma - \alpha = +45\%$ . —  $\alpha$ , $\beta$ -Dimethylzimtsäureäthylester,  $C_{13}H_{16}O_8 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ . Kp.<sub>12</sub> 130°, D.<sup>15,2</sup><sub>4</sub> 1,0202,  $n_D^{15,2} = 1,52119$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,50$ , für  $\beta - \alpha = +28\%$ . — *p*, $\alpha$ , $\beta$ -Trimethylzimtsäureäthylester,  $C_{14}H_{18}O_8 = (CH_3)^4 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3) : C(CH_3) \cdot COOC_2H_5$ . Kp.<sub>10</sub> 149–149,5° (F. i. D.), D.<sup>18,3</sup><sub>4</sub> 1,0029,  $n_D^{18,3} = 1,51952$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,72$ , für  $\beta - \alpha = +31\%$ , für  $\gamma - \alpha = +34\%$ . — *Methyl-*o*-cumarketonmethyläther*,  $C_{11}H_{12}O_8 = (CH_3O)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . Aus Methyl-*o*-cumarketon mit Dimethylsulfat und Natronlauge. Schiefwinklige Prismen. F. 48–50°, Kp.<sub>10</sub> 180–182°, D.<sup>61,4</sup><sub>4</sub> 1,0534,  $n_D^{61,4} = 1,58591$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +2,88$ , für  $\beta - \alpha = +172\%$ . —  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -acetoxytyrol ( $\alpha$ -Methylphenylvinylacetat),  $C_{11}H_{12}O_8 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : CH \cdot OCO \cdot CH_3$ . Aus Hydratropaaldehyd beim Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Farbloses Öl von konstantem Kp. D.<sup>15,2</sup><sub>4</sub> 1,0574,  $n_D^{15,2} = 1,54278$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,01$ , für  $\beta - \alpha = +44\%$ , für  $\gamma - \alpha = +50\%$ .

2. Oxystyrole und deren Äther. Die Styrole bieten zum Teil für genaue physikalisch-chemische Unterss. besondere Schwierigkeiten, da nicht wenige dieser Körper sehr zur Polymerisation neigen. Die in der Seitenkette gar nicht oder nur in  $\beta$ -Stellung substituierten Homologen scheinen sich ähnlich dem einfachen Styrol zu verhalten; dagegen scheinen sich  $\alpha$ -Alkylstyrole weniger leicht zu polymerisieren. Gleiches gilt für die sauerstoffhaltigen Styrole, doch scheint auch die Stellung der sauerstoffhaltigen Substituenten von Einfluß zu sein. Die *p*-Oxy- u. -Methoxystyrole scheinen besonders zur Polymerisation zu neigen. Die hier angegebenen Kon-

stanten sind unmittelbar nach der Reinigung beobachtet u. dürfen als zuverlässig betrachtet werden. Die Äther von Oxystyrolen, die keinen Substituenten in der Seitenkette haben, gehorchen den spektrochemischen Regeln in jeder Beziehung. Ein o-ständiges Methyl läßt die Konstanten der Stammsubstanz unverändert und erniedrigt allenfalls die spezifische Refraktion um eine Spur; dagegen steigert Methoxyl in gleicher Stellung sämtliche Exaltationen, u. zwar in bekannter Weise die des Brechungsvermögens nur wenig, die des Zerstreungsvermögens kräftig. Bei den m- und noch mehr bei den p-Verbb. ist dieser Einfluß stärker. Dagegen findet man bei den Verbb. mit substituierter Seitenkette Erscheinungen, die an das Verhalten der  $\beta$ -Methylzimtsäureeser (vgl. oben) erinnern. Wie bei diesen ruft das o-ständige Methoxyl keine Steigerung des Zerstreungsvermögens hervor und erniedrigt sogar in manchen Fällen den Überschuß im Brechungsvermögen der Stammsubstanz. Diese Anomalien verschwinden in den m- u. p-Verbb. Die Beziehungen zwischen den spektrochemischen Werten der freien Oxystyrole u. denen ihrer Stammsubstanzen widersprechen den sonst geltenden Regeln durchaus. Während in anderen substituierten Phenolen mit einer „aktiven“ Konjugation ein o-ständiges Hydroxyl sämtliche Exaltationen bedeutend erhöht, mehr als ein Methoxyl, läßt der Eintritt eines Hydroxyls in die o-Stellung eines Styrols mit nicht substituierter Seitenkette die Exaltation der spezifischen Refraktion fast ungeändert und steigert nur in mäßigem Betrage den Überschuß des Zerstreungsvermögens. Noch auffallender sind die Konstanten der o-Oxystyrole mit  $\alpha$ -ständigem Methyl, denn bei ihnen fehlt die Erhöhung des Dispersionsüberschusses, u. die Exaltationen der Refraktion werden durch den Eintritt des Hydroxyls sogar vermindert. Die entsprechende m-Verb. verhält sich normaler, doch ist auch bei ihr der Einfluß des Hydroxyls verhältnismäßig unbedeutend. Auch die früher (l.c.) mitgeteilte Beobachtung, daß die Äther der aromatischen o-Oxyaldehyde, -ketone u. -säureester erheblich geringere spezifische Exaltationen besitzen als die Stammsubstanzen, trifft für die o-Oxystyrole und ihre Äther nicht zu. Zwischen den Exaltationen der freien o-Oxystyrole und denen ihrer Äther besteht kaum ein Unterschied.

Früher hatte sich ergeben, daß im allgemeinen die konjugierten Systeme  $C:C:C:C$  und  $C:C:C:O$  spektrochemisch ungefähr gleichwertig sind, und daß dies Verhältnis auch bestehen bleibt, wenn durch Substituenten die spezifische optische Wrkg. beider Systeme in dieser oder jener Weise geändert wird. Von dieser Regel weichen die freien o-Oxystyrole stark ab, während ihre Äther sich ihr zum Teil besser fügen, jedoch auch ihre Besonderheiten haben. Es fragt sich nun, ob hier tatsächlich Ausnahmen sonst gültiger Regeln vorliegen, oder ob etwa die beobachteten Erscheinungen auf eine andere Konstitution der fraglichen Körper hindeuten, vielleicht in dem Sinne, daß Beziehungen irgendwelcher Art zwischen dem Hydroxyl und der Doppelbindung in der Seitenkette bestehen. Auch rein chemische Tatsachen, sowie das Verhältnis der Kpp. führen zu derartigen Überlegungen. Hierauf geht Vf. im Original noch etwas näher ein. Die dahin gehenden Betrachtungen lassen sich jedoch vorläufig experimentell weder stützen, noch widerlegen. Man muß sich daher bis auf weiteres mit der Feststellung begnügen, daß bei den besprochenen aromatischen o-Oxyverbb. Anomalien der physikalischen Konstanten verschiedener Art bestehen, die in den gebräuchlichen Konstitutionsformeln keine Begründung finden.

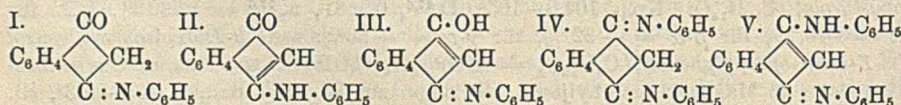
Experimentelles. Styrol,  $C_8H_8 = C_6H_5 \cdot CH : CH_2$ . Kp. 140–142°, D.<sup>13,15</sup><sub>4</sub> 0,9080,  $n_D^{13,15} = 1,54472$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,05$ , für  $\beta - \alpha = +38\%$ , für  $\gamma - \alpha = +43\%$ . — o-Methylstyrol,  $C_9H_{10} = (CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH_2$ . Aus o-Methyl- $\beta$ -bromdihydrozimtsäure beim Erwärmen mit Sodalsg. Farbloses Öl von süßlichem Geruch. Kp. ca. 160° unter Polymerisation, Kp.<sub>12</sub> 55,4°, D.<sup>14,1</sup><sub>4</sub> 0,9155,  $n_D^{14,1} = 1,54765$ ,

$E\Sigma$  für  $\alpha = +1,01$ , für  $\beta - \alpha = +40\%$ , für  $\gamma - \alpha = +44\%$ . — *o*-Methyl- $\beta$ -bromdihydrozimtsäure,  $C_{10}H_{11}O_2Br$ . Aus *o*-Methylzimtsäure u. HBr. Derbe Prismen aus Bzl. + PAe., F. 125–126°. — *o*-Oxystyrol,  $C_8H_8O = (HO)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH_2$ . Weiße Nadeln. F. 29°, Kp.<sub>12</sub> 93–94°, D.<sup>19,2</sup><sub>4</sub> 1,0609 (unterkühlt), D.<sup>35,7</sup><sub>4</sub> 1,0466,  $n_D^{35,7} = 1,57724$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,12$ , für  $\beta - \alpha = +52\%$ , für  $\gamma - \alpha = +59\%$ . — Methyläther des *o*-Oxystyrols,  $C_9H_{10}O$ . Kp.<sub>12</sub> 83–84°, D.<sup>17,4</sup><sub>4</sub> 1,0047,  $n_D^{17,4} = 1,55701$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,12$ , für  $\beta - \alpha = +57\%$ , für  $\gamma - \alpha = +64\%$ . — *o*-Propenylphenol (*o*-Anol),  $C_9H_{10}O = (HO)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Krystalle aus PAe., F. 37–38°, Kp.<sub>18</sub> 119,4 bis 119,8°, D.<sup>14,25</sup><sub>4</sub> 1,0438,  $n_D^{14,25} = 1,58368$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,22$ , für  $\beta - \alpha = +56\%$ , für  $\gamma - \alpha = +64\%$ . — *o*-Propenylphenolmethyläther (*o*-Anethol),  $C_{10}H_{12}O = (CH_3O)^2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ , Kp.<sub>12</sub> 102,4–103,4°, D.<sup>15,0</sup><sub>4</sub> 0,9962,  $n_D^{15,0} = 1,55968$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,33$ , für  $\beta - \alpha = +58\%$ , für  $\gamma - \alpha = +66\%$ . — *o*-Propenyl-*p*-kresol,  $C_{10}H_{12}O = (HO)^2(CH_3)^5C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$ . Aus *o*-Allyl-*p*-kresol durch Erhitzen auf 170°. Kp.<sub>14</sub> 126–128°, D.<sup>9,0</sup><sub>4</sub> 1,0291,  $n_D^{9,0} = 1,57768$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,21$ , für  $\beta - \alpha = +57\%$ , für  $\gamma - \alpha = +66\%$ . — Methyläther des *o*-Propenyl-*p*-kresols,  $C_{11}H_{14}O$ . Aus vorstehender Verb. mit Dimethylsulfat u. Natronlauge. Kp.<sub>19</sub> 127,5 bis 128°, D.<sup>12,25</sup><sub>4</sub> 0,9856,  $n_D^{12,25} = 1,55573$ . — 2',2',5'-Trimethyl-2-oxystyrol,  $C_{11}H_{14}O = (HO)^2(CH_3)^5C_6H_3 \cdot CH : C(CH_3)_2$ . Kp.<sub>13</sub> 121–121,4°, Kp.<sub>18</sub> 126,6°, D.<sup>18,2</sup><sub>4</sub> 0,9933,  $n_D^{18,2} = 1,55198$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,97$ , für  $\beta - \alpha = +42\%$ , für  $\gamma - \alpha = +46\%$ . — Methyläther des 2',2',5'-Trimethyl-2-oxystyrols,  $C_{12}H_{16}O$ . Kp.<sub>11</sub> 117,2–117,6°, D.<sup>17,0</sup><sub>4</sub> 0,9679,  $n_D^{17,05} = 1,54253$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +1,14$ , für  $\beta - \alpha = +49\%$ , für  $\gamma - \alpha = +55\%$ . — *l*-Methyl-2-oxystyrol (*o*-Isopropenylphenol),  $C_9H_{10}O = (HO)^2C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH_2$ . Kp.<sub>11</sub> 83,4–83,8°, D.<sup>14,55</sup><sub>4</sub> 1,0304,  $n_D^{14,55} = 1,55434$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,38$ , für  $\beta - \alpha = +26\%$ , für  $\gamma - \alpha = +30\%$ . — Acetylverb.,  $C_{11}H_{12}O_2$ . Kp.<sub>11</sub> 104,6 bis 106,4°, D.<sup>13,5</sup><sub>4</sub> 1,0475–1,0481,  $n_D^{13,5} = 1,51770$ , 1,51754,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,19$ , für  $\beta - \alpha = +17\%$ , für  $\gamma - \alpha = +19\%$ . — Methyläther des *l*-Methyl-2-oxystyrols,  $C_{10}H_{12}O$ . Mit Dimethylsulfat dargestellt. Kp.<sub>11</sub> 85,2°, D.<sup>14,85</sup><sub>4</sub> 0,9882,  $n_D^{14,85} = 1,53575$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,49$ , für  $\beta - \alpha = +28\%$ , für  $\gamma - \alpha = +31\%$ . — *l*,5-Dimethyl-2-oxystyrol (*o*-Isopropenyl-*p*-kresol),  $C_{10}H_{12}O = (HO)^2(CH_3)^5C_6H_3 \cdot C(CH_3) : CH_2$ . Kp.<sub>18</sub> 103–104°, Kp.<sub>30</sub> 119–120°, D.<sup>18,4</sup><sub>4</sub> 1,0082,  $n_D^{18,4} = 1,54939$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,56$ , für  $\beta - \alpha = +30\%$ , für  $\gamma - \alpha = +32\%$ . — Methyläther des *l*,5-Dimethyl-2-oxystyrols,  $C_{11}H_{14}O$ . Kp.<sub>17</sub> 104,8–105°, D.<sup>17,6</sup><sub>4</sub> 0,9661,  $n_D^{17,6} = 1,53083$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,78$ , für  $\beta - \alpha = +32\%$ , für  $\gamma - \alpha = +36\%$ . — *l*,3-Dioxyisopropylbenzol (*m*-*l*'-Oxyisopropylphenol),  $C_9H_{12}O_2 = (HO)^2C_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . Aus *m*-Oxybenzoesäureester u. Magnesiummethyljodid. Prismen aus W. oder Bzl., F. 105–106°, sll. in A. u. Ä., zwl. in k. W. FeCl<sub>3</sub> gibt Blaufärbung. — Acetylverb. des *l*'-Methyl-3-oxystyrols (*m*-Isopropenylphenols),  $C_{11}H_{12}O_2 = (CH_3 \cdot COO)^2C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH_2$ . Aus vorstehender Verb. beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Kp.<sub>12</sub> 124°, D.<sup>14,1</sup><sub>4</sub> 1,0612,  $n_D^{14,1} = 1,53252$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,48$ , für  $\beta - \alpha = +30\%$ , für  $\gamma - \alpha = +33\%$ . — *l*-Methyl-3-oxystyrol,  $C_9H_{10}O = (HO)^2C_6H_4 \cdot C(CH_3) : CH_2$ . Aus der Acetylverb. mit alkoh. Lauge. Schwerfl. Öl, Kp.<sub>11</sub> 119°, D.<sup>13,0</sup><sub>4</sub> 1,0476,  $n_D^{13,0} = 1,57337$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,69$ , für  $\beta - \alpha = +40\%$ , für  $\gamma - \alpha = +46\%$ . — 3,*l*'-Methylstyroxyessigsäure (*3*-Isopropenylphenoxyessigsäure),  $C_{11}H_{12}O_3$ . Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen mit Chloressigsäure u. Natronlauge. Flache Nadelchen aus PAe. oder verd. Methylalkohol, F. 98°, ll. in den meisten Lösungsmitteln. — Methyläther des *l*'-Methyl-3-oxystyrols,  $C_{10}H_{12}O$ . Aus dem freien Phenol mit Methyljodid und Natriummethylat. Kp.<sub>12</sub> 99°, D.<sup>11,8</sup><sub>4</sub> 0,9985,  $n_D^{11,8} = 1,54574$ ,  $E\Sigma$  für  $\alpha = +0,64$ , für  $\beta - \alpha = +39\%$ , für  $\gamma - \alpha = +43\%$ . — *m*- $\alpha$ -Oxyäthylphenol,  $C_8H_{10}O_2 = (HO)^2C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . Aus *m*-Oxybenzaldehyd u. Magnesiummethyljodid. Prismen aus W. Sternförmig verwachsene Nadeln aus Bzl., F. 118°, zll. in k. W., sll. in A. und Ä., zwl. in k. Bzl. FeCl<sub>3</sub> gibt Blauviolettärfärbung. — *m*- $\alpha$ -Oxypropylphenol,  $C_9H_{12}O_2 = (HO)^2C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . Aus *m*-Oxybenzaldehyd und Magnesiumäthylbromid.

Prismen aus W. Sternförmig verwachsene Nadeln aus Bzl. F. 107°, Kp.<sub>13</sub> 177°, zll. in k. W., sl. in A. und Ä., zwl. in k. Bzl. FeCl<sub>3</sub> gibt Blauviolettfröbung. (LIEBIGS Ann. 413. 253—309. 18/1. 1917. [1/4. 1916.] Greifswald u. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

L. Bouchet, *Über die Dickenänderungen einer Kautschuklamelle unter Einfluß eines elektrostatischen Feldes*. Unter dem Einfluß eines elektrostatischen Feldes zieht sich vulkanisierter Kautschuk in der Richtung der Kraftlinien zusammen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 163. 479—81. 30/10. 1916.) BYK.

Wilhelm Wislicenus und Hugo Pfannenstiel, *Über die Anilinderivate des Indandions*. I. Mitteilung über Indandion und Bindon. Die Kondensationsprodd., die man aus 1,3-Indandion (Diketohydrinden) und Bindon (Anhydrobisdiketohydrinden) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2935; C. 99. I. 49 und frühere) erhalten kann, lassen sich durch Anilin aufspalten. Bei Unters. der Einw. von aromatischen Aminen auf Indandion und Bindon wurde festgestellt, daß bei längerem Erwärmen in Eg. 4 Mol. Anilin mit 1 Mol. Bindon in Rk. treten, wobei letzteres unter B. von Dianilindandion (IV.) aufgespalten wird. 1,3-Indandion läßt sich sowohl in Anilindandion, als Dianilindandion überführen. Das bei gewöhnlicher Temp. oder bei kurzer Reaktionsdauer entstehende Anilindandion (I.) ist identisch mit dem von SCHLOSZBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2427; C. 1900. II. 869) aus Monobromindon und Anilin erhaltenen Anilindandion (II.); für die Verb. ist noch die Formel III. möglich; eine Entscheidung zwischen diesen 3 Formeln konnte noch nicht getroffen werden. Das Dianilindandion (IV.) bildet sich beim Erwärmen von 1,3-Indandion mit überschüssigem Anilin und etwas Eg. Es bildet sowohl mit einem, wie auch mit 2 Äquivalenten S. gut kristallisierende, rote Salze, denen möglicherweise die Formel V. zuzuerteilen ist. Sowohl das Monoanil., wie das Dianilinderivat gehen beim Erwärmen mit sehr verd. Mineralsäuren in das blaue Anilindon (LIEBERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 3138; C. 98. I. 334) über, während bei längerem Erwärmen mit überschüssiger Mineralsäure alles Anilin unter B. von Indandion und kleinen Mengen Bindon abgespalten wird.



Experimentelles. Anilindandion, erhalten durch Zugabe von überschüssiger verd. Essigsäure zu der erkalteten Lsg. von Indandion in der 3—4-fachen Menge Anilin; rechteckige, im durchfallenden Licht gelbgrün gefärbte Blättchen mit metallisch glänzender Oberfläche aus Aceton; II. in A., Aceton, Chlf. mit braungelber Farbe; I. in Bzl.; fast unl. in Ä. und W.; schm. bei etwa 108° unter Zers.; gibt mit alkoh. Kali eine orangegelbe Lsg.; verwandelt sich in Aufschlammung in absol. Äther beim Einleiten von trockener HCl in fast farblose Nadelchen, die bei Entfernung der HCl-haltigen, äth. Mutterlauge rasch in blaues Anilindon übergehen; unverändert I. in k. Eg., der sich beim Erhitzen blau färbt; eine alkoh. oder Acetonlsg. nimmt mit Mineralsäuren in der Kälte tiefblaue Farbe an und scheidet beim Verdünnen mit W. Anilindon ab.

Dianilindandion (IV.), erhalten bei 1-stdg. Erhitzen von 1 g 1,3-Indandion mit 20 g Anilin und 5 g Eg. auf dem Wasserbade oder durch längeres Erhitzen von 1 Tl. Bindon mit 6 Tln. Anilin und 1 Tl. Eg. auf dem Wasserbade bis zur Tiefrotfärbung der Fl., Zusatz so viel verd. Essigsäure, bis das überschüssige Anilin gelöst ist, und Zugabe von konz. Kochsalzlsg. zu der filtrierten Lsg. als Hydro-



chlorid, aus dem die freie Base durch Lösen in A. und Zugabe von stark verd. NaOH gewonnen wird; lebhaft orangefarbene Nadeln aus verd. A.; bräunlichrote Prismen aus 96%ig. A.; enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° abgegeben wird; schm. bei 180—181° (wasserfrei bei 176—177°); ll. in Aceton, A., Ä., Chlf. und Bzl.; wl. in PAe.; unl. in W.; gibt sowohl mit einem, wie mit 2 Äquivalenten S. gut kristallisierende, rote Salze, die durch W. langsam gespalten werden. *Hydrochlorid*, mit 1 Mol. Krystall-H<sub>2</sub>O in tiefdunkelroten Prismen durch Zugabe von Kochsalzlg. zur verd. essigsauen Lsg. erhalten; sintert zwischen 253 und 260° zusammen; wasserfrei durch Vermischen von HCl-gesättigtem Ä. mit der absol.-äth. Lsg. der wasserfreien Base in scharlachroten Prismen. *Monosulfat*. Erhalten durch Zugabe einer gesättigten Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. und wenig H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur verd., essigsauen Lsg.; rote Rhomben, die im auffallenden Licht dunkelpurpurrot erscheinen, aus h. A.; enthält 2 Mol. Krystall-H<sub>2</sub>O. *Disulfat*. Durch Zugabe von wenig überschüssiger konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zur absol.-äth. Lsg.; rote Nadeln aus trockenem A.; verwandelt sich mit W. oder wss. A. über das Monosulfat in das freie Dianilindandion. *Diacetat*. Aus der äth. Lsg. mit wenig Eg.; dunkelrote Krystalle; ll. in absol. A. und Aceton; unl. in Ä. und Bzl.; zers. sich rasch in wasserhaltigen Lösungsmitteln. — Die *Überführung von Anilindandion in Anilindion* wurde ausgeführt durch Erwärmen mit 1 Mol. HCl auf 2 Mol. der Verb.; bei der analogen Rk. des Dianilindandions wurden 3 Mol. HCl auf 2 Mol. der Base verwandt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 183—189. 13/1. 1917. [8/12. 1916]. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

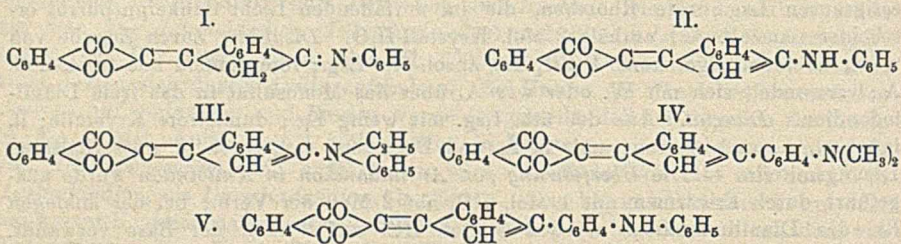
FÖRSTER.

Wilhelm Wislicenus und Herrmann Schneck, *Über die Einwirkung aromatischer Amine auf Bindon. 2. Mitteilung über Indandion und Bindon*. Wenn auch die Vf. der Ansicht sind, daß in der LIEBERMANN'schen Formel (I) für Anilindion der Anilrest an der richtigen Stelle des Moleküls angebracht ist, so bedingt die Tatsache, daß sekundäre Amine, wie Methyl- und Äthylanilin, ein ganz analoges tiefblaues Derivat mit Bindon geben, eine Abänderung der Formel. Aus diesem Grunde wird für *Anilindion* oder *Bindenolanilid* Formel II., für das Reaktionsprod. zwischen Äthylanilin u. Bindon, das *Bindenoläthylanilid*, Formel III. aufgestellt. Sie leiten sich von der *enol*- oder *aci*-Form des Bindons ab, die *Bindenol* genannt wird. Zur Salzbildung mit Alkalien ist das Bindenoläthylanilid nicht mehr befähigt; beim Erwärmen mit alkoh. Kali findet Spaltung in Bindenolkalium und Äthylanilin statt. Bei Ausschluß von W. können *Mono*- und *Dihydrochloride* von gelber bis gelbgrüner Farbe erhalten werden, die sehr leicht durch W. hydrolytisch gespalten werden.

Der B. der blauen Abkömmlinge des Bindons scheint stets eine Salzbildung, bzw. Umlagerung des Bindons in die *enol*-Form vorauszugehen; denn bei der Einw. von Anilin-Eg. oder Äthylanilin-Eg. erscheint zuerst die violettrote Farbe der Bindenolsalze, ehe beim Kochen die blaue Farbe auftritt. Damit steht im Einklang, daß Amine, die keinen ausgesprochen basischen Charakter haben, wie Diphenylamin oder Acetanilid, in Eg.-Lsg. nicht mit Bindon reagieren; des weiteren reagiert Sulfanilsäure nur in Form ihres Natriumsalzes oder nach Zugabe von Natriumacetat zur Eg.-Lsg. Da sich immer nur ein Molekül einer aromatischen Base mit Bindon kondensiert, so ist von den 3 Carbonylgruppen im Bindon nur eine reaktionsfähig. Während bei längerem Erwärmen von Bindenolanilid mit überschüssigem Anilin in Eg. unter B. von Dianilindandionacetat eine Aufspaltung erfolgt, bleibt Bindenoläthylanilid beim Erwärmen mit überschüssigem Äthylanilin unverändert. Durch Ammoniak und Zinkstaub wird Bindenolanilid in Aceton-Lsg. in eine amorphe, braune Substanz verwandelt. Durch Kochen von Bindon mit

Phenylglykokoll, Thiocarbanilid oder Carbanilid in Eg. tritt Aufspaltung dieser Substanzen unter B. von Bindenolanilid ein.

Dimethylanilin gibt beim Erwärmen mit Bindon in Eg. nur rotviolette Farbe, beim Erhitzen unter Zusatz von Chlorzink auf 200° wird dagegen ein grüner, krystallisierender Farbstoff isoliert, der nach seiner wahrscheinlichen Konstitution (IV.) als *p*-Bindenyl<sup>dimethylanilin</sup> bezeichnet wird. Er gibt in schwach saurem Bade mit Seide, Wolle und Baumwolle lichtunechte Grünfärbungen; mit konz. HCl entsteht ein leicht hydrolytisch spaltbares, gelbes Salz. Diphenylamin, das beim Kochen mit Bindon in Eg. nicht reagiert, gibt bei der Schmelze unter Zusatz von Chlorzink eine tiefgrüne M., in der wahrscheinlich das *p*-Bindenylphenylanilin (V.) enthalten ist.



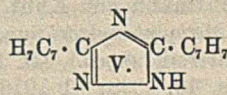
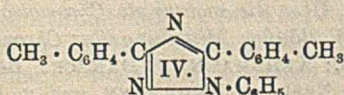
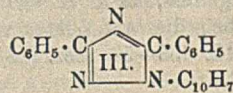
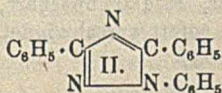
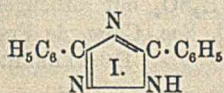
Experimenteller Teil. *Anilbindon* oder *Bindenolanilid* (II.) erhalten nach Vorschrift von LIEBERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 3143; C. 98. I. 334) für das Anhydrobisdiketohydrinden-*p*-toluid (Bindenol-*p*-toluid) durch Zusammenbringen von Bindon mit Anilin in w. Eg., Aufnehmen des Rohprod. mit k. Aceton, dem eine Spur Eg. zugesetzt ist, und Verdunstenlassen nach Zugabe von  $\frac{1}{4}$  des Volumens W.; dunkelblaue, haarfeine Nadelchen vom F. 224—225°; enthält ein Mol. Krystall-H<sub>2</sub>O; sll. in A., Aceton, Chlf. und Eg. mit prachtvoll tiefblauer Farbe; ll. in Bzl., l. in Ä. mit violetter Farbe; die Farbe der Bzl.-Lsg. wird auf Zusatz von A. tiefblau; die alkoh. Lsg. wird auf Zusatz einiger Tropfen KOH blutrot und beim vorsichtigen Ansäuern wieder blau; nach längerem Erwärmen der alkoh.-alkal. Lsg. ruft S. völlige Entfärbung hervor; durch Einleiten von trockener HCl in die absol.-äth. Lsg. des Bindenolanilids werden haarfeine, grünlichgelbe Nadelchen, das *Monohydrochlorid*, erhalten, während bei Sättigung der äth. Lsg. mit HCl das *Dihydrochlorid* in olivgrünen Blättchen erhalten wird; beide Hydrochloride zers. sich schon beim Waschen mit trockenem Ä.

*Bindenylsulfanilsaures Natrium*, erhalten bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 3 g Bindon, 6 g Sulfanilsäure und 10 g wasserfreiem Natriumacetat mit 60 g Eg. zum Sieden, Abfiltrieren der noch h. Lsg. vom gebildeten höheren Kondensationsprod. des Bindons und reichliche Zugabe von konz. NaCl-Lsg.; haarfeine, tiefblaue Nadelchen mit kupferigem Metallglanz; ll. in A. und W. mit blauer Farbe; wl. oder unl. in den übrigen organischen Lösungsmitteln; zers. sich oberhalb 230°; zerfällt beim Kochen in wss. Lsg., schneller beim Erwärmen mit verd. HCl in die Komponenten; l. in NaOH mit roter Farbe. — *Bindenoläthylanilid* (III.), erhalten durch einige Zeit fortgesetztes Erhitzen von 10 g Bindon mit 300 g Bindon und 25 g Monoäthylanilin zum Sieden, Abfiltrieren der Lsg., Zugabe von viel W. zum Filtrat und Reinigung mittels Acetons und W.; schwarzblaue, oberflächlich-metallglänzende Prismen vom F. 181—182°; unl. in W.; sll. in A., Aceton, Chlf., Bzl. und Eg. mit reinblauer Farbe; sll. in Ä. mit blauvioletter Farbe; wird beim Erwärmen sowohl mit alkoh. Kali, als auch mit wss. HCl in Bindon und Äthylanilin gespalten; gibt beim Einleiten von trockener HCl unter Eiskühlung in die absol.-äth. Lsg. das *Monohydrochlorid*, gelbe Nadelchen, bezw. das *Dihydrochlorid*, grünelbe Tafeln,

die sich beim Liegen an der Luft zers.; Salzbildung erfolgt auch unter Entfärbung beim Lösen von Bindenoläthylanilid in konz. HCl.

*p*-Bindenyl*dimethylanilin* (IV.), erhalten beim  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen von 10 g Bindon mit 20 g Dimethylanilin und 10 g wasserfreiem Chlorzink im Ölbad unter Umrühren, Digerieren der erkalteten M. mit wenig w. W., Lösen des Rückstandes nach dem Abblasen des unveränderten Dimethylanilins und Abgießen der  $ZnCl_2$ -Lsg. in k. Aceton, Zugabe von  $\frac{1}{5}$  Vol. W. und Verdunstenlassen der filtrierten Lsg.; grüne Blättchen vom F. 234—235°; mit tiefgrüner Farbe sll. in Aceton, ll. in Eg., l. in A., wl. in Ä.; l. mit braungelber Farbe in starker HCl, aus der Lsg. fällt viel W. die grüne Base wieder aus; die alkoh. Lsg. färbt sich beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge braun, worauf durch S. ein brauner, flockiger Nd. erhalten wird, der aus dem Anlagerungsprod. der Verb. mit einem Mol.  $H_2O$  zu bestehen scheint. — Durch Verschmelzen von Bindon, *Diäthylanilin* und Chlorzink zu gleichen Molekülen wird eine grüne M. erhalten. — Durch Verschmelzen von Bindon mit *Diphenylamin* u. Chlorzink wird eine tiefgrüne M. erhalten, die wahrscheinlich *Bindenyl*diphenylamin enthält; die grüne, alkoh. Lsg. wird auf Zusatz von konz. HCl braungelb, beim Verdünnen mit W. wieder grün; beim Kochen mit alkoh. Kali entsteht eine braune Lsg., aus der beim Ansäuern eine braune, amorphe Substanz ausfällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 189—98. 13/1. 1917. [8/12. 1916]. Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) FÖRSTER.

**Herbert Wolchowe**, *Triazole aus Dibenzamid, bezw. Diparatoluylamid und Hydrazinsalzen*. Verss., aus Dibenzamid und Semicarbazid- oder Phenylhydrazinhydrochlorid in alkoh. oder essigsaurer Lsg. Triazole zu erhalten, waren erfolglos. Erst durch Zusammenschmelzen der Komponenten wurden bessere Resultate erhalten (vgl. BRUNNER, Monatshefte f. Chemie 36. 509; C. 1915. II. 1143). *3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol* (I.), erhalten durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen gleicher Mengen Dibenzamid und Semicarbazidhydrochlorid auf 150—160°, Lösen in A. (als Rückstand bleiben kleine Mengen *Hydrazodicarbonamid*,  $C_2H_6O_2N_4$ , F. 253° aus W. unter Zers., zurück) und Füllen mit W.; farbige Täfelchen; F. 190—191° (unkorr.). — *Acetylverb.*,  $C_{14}H_{10}N_8 \cdot CO \cdot CH_3$ , B. durch 3 stdg. Erhitzen des Diphenyltriazols mit Acetanhydrid und Na-Acetat; Nadeln aus verd. A., F. 107—108°. — *Diphenyltriazolsilber*,  $C_{14}H_{10}N_8Ag$ , aus dem Triazol in A. und alkoh.  $AgNO_3$ ; weißer Nd.; unl. in h. W. und A.; F. 246° unter Zers. — *Didiphenyltriazolsilber*,  $C_{14}H_{10}N_8Ag \cdot C_{14}H_{11}N_8$ , durch Zusammen gießen von mit  $HNO_3$  versetzten alkoh. Lsgg. von Diphenyltriazol und  $AgNO_3$ ; mkr. Nadeln, Krystalle aus verd.  $HNO_3$ ; F. 190—200° unter Zers. — Benzamid reagiert beim Erhitzen mit Benzoylhydrazin auf 150° nicht. — *1,3,5-Triphenyl-1,2,4-triazol* (II.), B. analog aus Dibenzamid und Phenylhydrazinhydrochlorid; Krystalle aus A.; F. 103—104°. Auch diese Triazolbildung ist von der PELLIZZARISCHEN Rk. (vgl. Gazz. chim. ital. 41. II. 37; C. 1911. II. 1936) verschieden, denn bei 150 bis 160° reagiert Benzamid mit Benzoylphenylhydrazin noch nicht. *Dibenzamid* liefert mit freiem *Phenylhydrazin* bei 150° vorwiegend *Benzoylphenylhydrazin* und  $\alpha, \beta$ -*Dibenzoylhydrazin*. — *1-(2-Naphthyl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol* (III.), erhalten durch Zusammenschmelzen von 2 g Dibenzamid und 1 g  $\beta$ -Naphthylhydrazinhydrochlorid

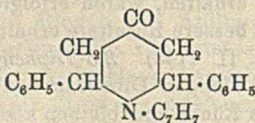


bei 150°; Krystalle aus A.; F. 140—141°. — 1-(1-Naphthyl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol. B. analog mit  $\alpha$ -Naphthylhydrazinhydrochlorid; F. 131—132°; schwache Base; bildet kein Pikrat; liefert beim Einleiten von HCl in die äth. Lsg. ein schmieriges Hydrochlorid, das mit A. oder W. die Base zurückbildet.

1-(o-Tolyl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol,  $C_{21}H_{17}N_3$  (Formel analog III.), B. analog aus Dibenzamid und o-Tolylhydrazinchlorhydrat; mkr. Nadeln oder Prismen aus A.; F. 87—88°. — Hydrochlorid,  $C_{21}H_{17}N_3 \cdot HCl$ ; weißes Pulver; F. 178° unter HCl-Abgabe; wird durch A. oder W. gespalten. — 1-(p-Tolyl)-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol; Nadeln aus A.; F. 109°. — Hydrochlorid, F. 172° unter HCl-Verlust. — 1-Phenyl-3,5-di-p-tolyl-1,2,4-triazol (IV.), erhalten durch Zusammenschmelzen von 2 g Di-p-toluylamid und 1,1 g Phenylhydrazinhydrochlorid; Blättchen; F. 115°. — Di-p-tolyl-1,2,4-triazol (V.). B. analog aus Di-p-toluylamid und Semicarbazidhydrochlorid; Krystalle (mit 1 Mol.  $H_2O$ ); F. 246°. — Acetylverb.,  $C_{16}H_{14}N_3 \cdot CO \cdot CH_3$ , B. durch 12-stdg. Erhitzen des Triazols mit Acetanhydrid und Na-Acetat; Nadeln; F. 128°. (Monatshefte f. Chemie 37. 473—87. 30/8. [11/5.] 1916. Chem. Inst. Univ. Innsbruck.)

SCHÖNFELD.

Charles Mayer, Kondensation von Aceton mit den Iminen. (Vergl. Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 985; C. 1904. II. 1151.) Läßt man Aceton in alkoh. Lsg. auf die drei Benzaltoluidine einwirken, so erhält man beim Benzal-o-toluidin überhaupt kein Reaktionsprod., beim Benzal-m-toluidin das Diphenyl-m-tolylpiperidon u. beim Benzal-p-toluidin das p-Tolylphenyläthylstyrylketon. Jedes der drei Benzaltoluidine reagiert also mit dem Aceton in anderer Weise. — Diphenyl-m-tolylpiperidon,  $C_{24}H_{23}ON$  (s. nebenstehende Formel), weiße Krystalle aus sd. A., F. 181°, swl. in



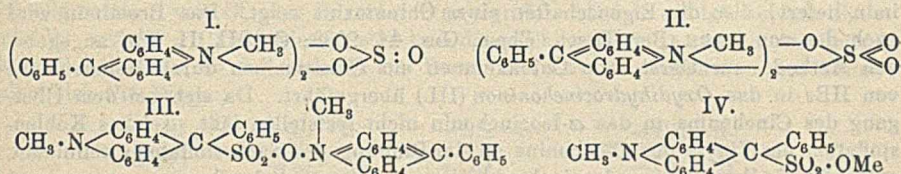
k. A., Bzl. und Aceton, etwas leichter l. in den h. Fl., unl. in Lg. Das gleiche Prod. entsteht aus äquimolekularen Mengen von Benzalaceton u. Benzal-m-toluidin in alkoh. Lsg. Durch h. Eg. und k.  $H_2SO_4$  wird das Mol., ebenso wie durch Benzoylchlorid unter B. von Dibenzalaceton gesprengt. Die

Beständigkeit des Diphenyl-m-tolylpiperidons, ebenso wie diejenige des l. c. beschriebenen Triphenylpiperidons gegen  $KMnO_4$  in Acetonlsg., gegen Phenylisocyanat und gegen Piperidin in sd. alkoh. Lsg. spricht für die obige cyclische Formel und die l. c. angegebene des Triphenylpiperidons. — p-Tolylphenyläthylstyrylketon,  $C_{24}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_7H_7) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ , schwach gelbliche Krystalle aus A., F. 138°, zeigt nahezu die gleiche Löslichkeit wie das Diphenyl-m-tolylpiperidon und wird wie dieses durch  $H_2SO_4$  und Eg. unter B. von Dibenzalaceton zers. Die Verb. reduziert aber sehr leicht  $KMnO_4$ , bildet mit Phenylisocyanat Dibenzalaceton und Phenyl-p-tolylharnstoff und wird in sd. alkoh. Lsg. durch einige Tropfen Piperidin in Dibenzalaceton und p-Toluidin zerlegt. — Mit Piperonalanilin kondensiert sich das Aceton in alkoh. Lsg. im Laufe mehrerer Monate zu einer aus A. in gelben Nadeln krystallisierenden Verb., F. 188°, wl. in k. A. und k. Bzl., etwas leichter l. in den h. Fl., l. in konz.  $H_2SO_4$  mit fuchsinroter Farbe, die auf Zusatz von W. sofort verschwindet, beständig gegen Piperidin in sd. alkoh. Lsg. Aus Piperonalanilin und Benzalaceton entsteht in alkoh. Lsg. ein gelbes, in k. A. swl. Pulver, F. 170° unscharf, l. in  $H_2SO_4$  mit rötlichgelber Farbe, die auf Zusatz von W. sofort verschwindet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 19. 452—56. Dez. [28/7.] 1916.)

DÜSTERBEHN.

F. Kehrmann und Knut Stahrfoss, Über die sogenannte Chromoisomerie der Salze des Methylphenylacridiniums. (III. Vorläufige Mitteilung über Chromoisomerie von Oniumverbindungen.) (II. Mitteilung s.: KEHRMANN, v. DANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1338; C. 1916. II. 230.) Nachdem KEHRMANN und v. DANECKI

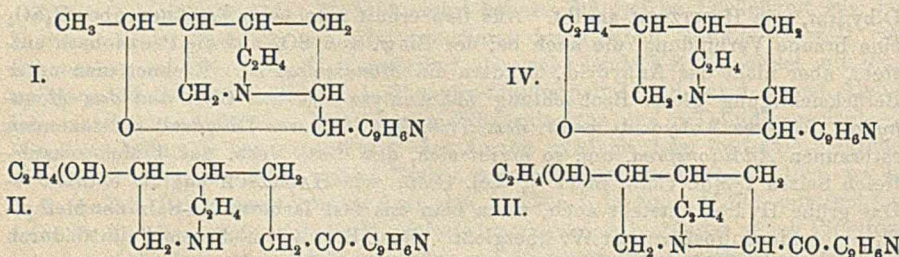
nachgewiesen haben, daß die früher von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1783; C. 1911. II. 615) beschriebenen chromoisomeren Salze des N-Methylphenylacridiniums mit starken Mineralsäuren nicht existieren, haben sich die Vf. der Unters. der Methylphenylacridiniumsulfite zugewandt. Ihre Beobachtungen stimmen mit den neuerdings von HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 2169; C. 1916. II. 818) gemachten oft gut überein. Eine Reihe von Rechenfehlern in der Arbeit von HANTZSCH hat die richtige Deutung der Beobachtungen durch den genannten Autor beeinträchtigt. Aus den HANTZSCHEN und ihren eigenen Unterss. ziehen die Vf. folgende Schlüsse: Es existieren 1. ein gelbes, sehr unbeständiges, vielleicht normales Sulfite, das sich nicht isolieren läßt und der Formel I., bezw. II. entsprechen könnte; 2. ein je nach den Versuchsbedingungen in der Farbe von Rotbraun bis Olivgrün variierendes, chinhydronartigen Charakter aufweisendes Salz der Methylphenylacridansulfosäure mit Methylphenylacridinium als Base (Formel III.), u. 3. die fast farblosen Alkalisalze derselben Säure (Formel IV.). Die drei Verb. sind von HANTZSCH aufgefunden, aber anders gedeutet worden. Zwischen I. und III. kann keine Chromoisomerie bestehen, da die Verb. verschiedene Konstitution haben. Das Auftreten verschiedener Farbentöne bei der Verb. III. erklärt sich durch die Neigung dieses Salzes, mit den verschiedensten Lösungsmitteln, wie Alkoholen, W., Chlf., halogenierten KW-stoffen usw., krystallisierte Additionsprod. zu bilden, deren Farbe mit der Natur des Lösungsmittels von Olivgrün bis Braunrot wechselt. Auch die von dem Lösungsmittel befreite Verb., die man aus den Additionsverb. regenerieren kann, zeigt verschiedene zwischen Rotbraun u. Grün liegende Töne.



Versetzt man eine k. gesättigte wss. Lsg. von Methylphenylacridiniumsulfat mit einer k. konz. wss. Lsg. von Dinatriumsulfite, so scheidet sich ein bräunlicher Nd. (gelbes, vielleicht n. Sulfite von HANTZSCH) aus, der bald in ein dunkelgrünes oder fast schwarzes Krystallpulver übergeht. Dieses ist ein *Trihydrat*, nicht ein Dihydrat, wie HANTZSCH angibt. Aus ihm erhält man beim Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine braune Verbindung, die auch bei der Einw. von  $\text{SO}_2$  auf die Pseudobase entsteht, aber nicht das Anhydrid, sondern ein *Monohydrat* ist. Rechnet man unter Berücksichtigung dieser Beobachtung die Analyse des aus Chlf. und dem *Monohydrat* (früheres Anhydrid), bezw. dem *Trihydrat* (früheres Dihydrat) entstehenden rotbraunen *Additionsprod.* um, so ergibt sich, daß diese Verb. auf 1 Mol. wasserfreien Salzes 1 Mol. Chlf., nicht  $\frac{1}{2}$  Mol. Chlf., wie HANTZSCH angibt, enthält. — Das grüne Hydrat entsteht auch, wenn man das fast farblose Na-Salz der Methylphenylacridansulfosäure mit W. übergießt. Seine B. wird in diesem Falle dadurch erklärt, daß ein Teil des Acridansalzes hydrolysiert wird, und der unzersetzte Anteil sich dann mit dem entstandenen Acridiniumsulfite zu *Methylphenylacridiniummethylphenylacridansulfonat* umsetzt. Gleichzeitig entsteht Natriumsulfite. Bei dieser B. kann die Entstehung des gelben Sulfites nicht wahrgenommen werden. Die intensive Färbung der Verb. steht im Einklang mit ihrer Auffassung als Acridansulfosäure-Acridiniumsalz. Die Koexistenz eines sich vom Dihydroacridin ableitenden und dessen Sättigungsverhältnisse aufweisenden Komplexes mit chinoidem Acridinium in einem und demselben Molekül wird einen merichinoiden Charakter und damit die tiefe Farbe bedingen. — Beim Umkrystallisieren des Trihydrats aus

A. entsteht ein grünlichbraunes Alkoholat, das beim Erwärmen auf 85° 1 Mol. A. abgibt. Diese Krystalle liefern ein braunes Pulver, das auch nach Abgabe des A. seine braune Farbe behält. Man kann aus den konz. Lsgg. des Trihydrats oder auch des Monohdrats in Äthyl- oder Methylalkohol nach Belieben ein grünes oder ein braunes Salz erhalten. Versetzt man z. B. die sehr konz. alkoh. Lsg. des Hydrats mit viel wasserhaltigem Ä. und reibt mit einem Glasstabe, so erhält man meist einheitliche dunkelgrüne Krystalle; verfährt man in der Weise, daß man eine etwas weniger konz. alkoh. Lsg. warm tropfenweise unter Reiben mit dem Glasstabe versetzt, so bilden sich in der Regel einheitliche braune Krystalle. Bei dazwischen liegenden Darstellungsbedingungen können meist beide Salze auftreten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 24—30. 13/1. 1917. [31/10. 1916.] Lausanne. Organ. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

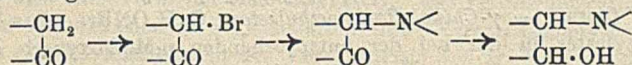
Paul Rabe und Bruno Böttcher, *Über das  $\alpha$ -Isocinchonin. (Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. XVIII.)* (Vgl. S. 228.) Bei der Einw. von starken Mineralsäuren auf Cinchonin entstehen  $\alpha$ -Isocinchonin,  $\beta$ -Isocinchonin und Allocinchonin, die nach SKRAUP mit Cinchonin stereoisomer sein sollen, während nach KOENIGS nur das Allocinchonin die gleiche Konstitution wie das Cinchonin besitzen, in dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isocinchonin dagegen stereoisomere Oxyde von der Formel I. vorliegen sollen. Eine erneute Unters. des  $\alpha$ -Isocinchonins bestätigt die Auffassung von KOENIGS. Dieses geht nämlich beim Kochen mit verd. schwachen SS., wie Essigsäure oder Phosphorsäure, in das *Oxydihydrocinchonin* (*Oxydihydrocinchotoxin*, II.) über, das mit Phenylhydrazin ein Hydrazon und mit Br und NaOH ein Bromimin liefert, also die Eigenschaften eines Chinatoxins zeigt. Das Bromimin wird nach der von RABE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2088; C. 1911. II. 961) angegebenen Methode zur Darst. von Chinaketonen aus Chinatoxinen durch Herausnahme von HBr in das *Oxydihydrocinchoninon* (III.) übergeführt. Da sich bei dem Übergang des Cinchonins in das  $\alpha$ -Isocinchonin nicht feststellen läßt, welches Kohlenstoffatom des Vinyls des Cinchonins an der Bindung des Sauerstoffatoms teilnimmt, so erhält die Formel des  $\alpha$ -Isocinchonins die unbestimmte Schreibweise entsprechend Formel IV. Wahrscheinlich vollzieht sich die Rk. an dem wasserstoffärmeren Kohlenstoff des Vinyls. Das gleiche gilt auch für die Haftstelle des Hydroxyls in dem Oxydihydrocinchonin und Oxydihydrocinchoninon. Das  $\alpha$ -Isocinchonin wird zweckmäßig als *innerer Äther* oder als *Oxyd aus Oxydihydrocinchonin* bezeichnet.



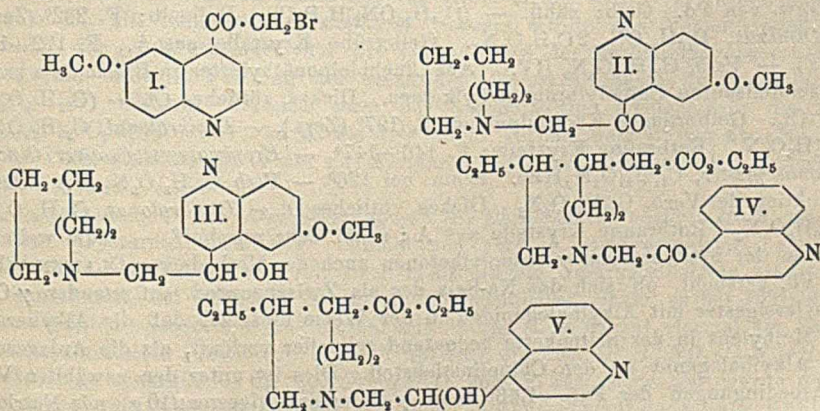
$\alpha$ -Isocinchonin, *innerer Äther* oder *Oxyd aus Oxydihydrocinchonin* (IV.). Wird zweckmäßig aus Essigester umkrystallisiert; F. 126—127°;  $[\alpha]_D^{21} = +52,86^\circ$  (in absol. A.; c = 1,0520). Entfärbt in schwefelsaurer Lsg. Kaliumpermanganatlg. erst nach einigen Minuten; das gleiche Verhalten zeigt *Dihydrocinchonin*, während mit einer Cinchoninlg. sofortige Entfärbung eintritt. Das Oxyd wird beim Kochen mit n. Salzsäure nicht verändert. — *Oxydihydrocinchonin*, *Oxydihydrocinchotoxin* (II.). Aus dem  $\alpha$ -Isocinchonin beim Erhitzen mit verd. Phosphorsäure im Rohr auf 100° oder beim Kochen mit Essigsäure unter Ausschluß des Tageslichtes u. unter

Durchleiten von Kohlensäure. Rechteckige Platten aus Essigester; F. 125°; ll. in W., A., Chlf., weniger l. in Aceton und Essigester; noch weniger l. in Bzl. und Lg., swl. in Ä.  $[\alpha]_D^{17} = -23,8^\circ$  (in Essigester;  $c = 3,3996$ );  $[\alpha]_D^{17} = -24,9^\circ$  (in Aceton,  $c = 3,5080$ ). — *Phenylhydrazon*. Aus dem Oxydihydrocinchonin und Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg. Gelbes, amorphes Pulver. — *Pikrat*,  $C_{31}H_{33}O_8N_7$ . Rote, prismatische Krystalle; F. 220–221° (Zers.). — *Oxydihydrocinchonin* (III.). Man führt das Oxydihydrocinchonin in verd. HCl mittels Natriumhypobromitlsg. in Ggw. von Ä. in das Bromimin über und setzt das letztere in h. absol. alkoh. Lsg. mit Natriumäthylat um. Gelbliche Nadeln aus Aceton; F. 170°; wl. in Ä.; leichter l. in Aceton und Essigester; ll. in A.; zeigt Mutarotation;  $[\alpha]_D^{15} = +36,0^\circ$  nach 1 Stde.,  $= +68,5^\circ$  nach 4 Stdn.,  $= +69,2^\circ$  nach 22 Stdn. (in absol. A.;  $c = 2,7960$ ). — *Pikrat*. Gelbe Platten aus A.: F. 222–224°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 127–33. 13/1. 1917. [6/11. 1916.] Hamburg. Chem. Staatslab.) SCHMIDT.

Paul Rabe, Richard Pasternak und Karl Kindler, *Über die Synthese dem Chinin verwandter Stoffe. (Über  $\gamma$ -Chinonylketone. III.)* (Vgl. RABE, PASTERNAK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 1026. 1032; C. 1913. I. 1775. 1776.) Zur Darst. von  $\gamma$ -Chinolylketonen benutzt man die GRIGNARDSche Methode, indem man von  $\gamma$ -Chinolinecarbonsäureester oder  $\gamma$ -Cyanchinolin ausgeht, oder vereinigt nach der Methode von CLAISEN  $\gamma$ -Chinolinecarbonsäureester mit Essigester oder substituierten Essigestern und unterwirft die erhaltenen  $\gamma$ -Chinolylessigester der Ketonspaltung. Letztere Methode ist für die präparative Gewinnung der  $\gamma$ -Chinolylketone die vorteilhafteste. Nach den Unterss. über Chinin und Chinolin wird der Chinolinkern im allgemeinen von Cl oder Br schwer angegriffen. Daher erfolgt bei der Einw. von Br auf die  $\gamma$ -Chinolylessigester und die  $\gamma$ -Chinolylketone nur in der Seitenkette Substitution, so daß sich für die Darst. von 1,2-Aminoketonen u. 1,2-Aminoalkoholen die Wege:



ergeben. Bei der Umsetzung des *p*-Methoxy- $\gamma$ -chinolylbrommethylketons (I) mit Piperidin entsteht das *p*-Methoxy- $\gamma$ -chinolylpiperidinomethylketon (II), das sich mittels Wasserstoff in Ggw. von Pd zum 1-*p*-Methoxy- $\gamma$ -chinolyl-2-piperidinoäthanol-(I) (III) reduzieren läßt. In entsprechender Weise erhält man, ausgehend von Chinolylketon und Piperidin, das 1- $\gamma$ -Chinolyl-2-piperidinoäthanol-(I) und ausgehend von demselben Chinolylketon und Cincholoiponäthylester das Aminoketon IV. und daraus weiter den Aminoalkohol V.



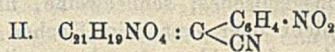
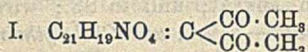
*p*-Methoxy- $\gamma$ -chinoloylessigsäureäthylester,  $C_{15}H_{15}O_4N$ . Aus Chininsäureäthylester, Essigsäureäthylester und Na-Äthylat in Bzl. im Rohr bei 100°. Fast farblose Nadeln aus Ä., F. 84–85°; ll. in A. und Bzl.; weniger l. in k. Ä., unl. in W. Die Lagg. sind gelb gefärbt. —  $C_{15}H_{15}O_4N \cdot HBr$ . Gelbe Krystalle, F. 159–160°; sll. in W., A., wl. in Bzl., unl. in Ä. — *p*-Methoxy- $\gamma$ -chinolylmethylketon,  $C_{12}H_{11}O_2N$ . Aus dem Ester mittels 25%ig.  $H_2SO_4$  auf dem Wasserbade. Gelbe Krystalle aus Ä. oder Lg., F. 89–90° (vgl. KAUFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3098; C. 1912. II. 2108). — *p*-Methoxy- $\gamma$ -chinolylbromessigsäureäthylester,  $C_{15}H_{14}O_4NBr$ . Aus dem *p*-Methoxychinoloylessigester und Br in Chlf. Krystalle aus verd. A., F. 81–82°; färbt sich bald rötlichgelb. — *HBr-Salz*. Gelb; F. 129°. — *p*-Methoxy- $\gamma$ -chinolylbrommethylketon (I). Man gibt zu einer Lsg. von *p*-Methoxy- $\gamma$ -chinoloylessigester in 24%ig. HBr Brom in der gleichen HBr und erwärmt auf 85–90°, oder man bromiert das Methoxychinolylmethylketon in HBr. Hellgelbe Krystalle aus Ä., F. 66–67° (Zers.); ll. in A., Bzl., Chlf.; weniger l. in Ä. u. Lg., unl. in W.; verfärbt sich beim Aufbewahren. —  $C_{12}H_{10}O_2NBr$ , HBr. Gelbe Krystalle aus absol. A.; F. 197–198°. — *p*-Methoxy- $\gamma$ -chinolylpiperidinomethylketon (II). Aus bromwasserstoffsauerm *p*-Methoxychinolylbrommethylketon (1 Mol.) u. Piperidin (3 Mol.) in Bzl. Öl. —  $C_{17}H_{20}O_2N_2$ , HBr. Gelb; F. 182–185° (Zers.); sll. in W., l. in A.; wl. in Chlf. Färbt sich beim Trocknen im Vakuum bei 78° schwach hellbraun. — *1-p*-Methoxy- $\gamma$ -chinolyl-2-piperidinoäthanol-(I) (III). Bei der Reduktion des Aminoketonbromhydrats in wss. HBr mittels Wasserstoffs in Ggw. von Pd. Prismatische Krystalle aus Ä., F. 109°; sll. in A. und Bzl., weniger l. in k. Ä. und PAe.; wl. in k. W. —  $\gamma$ -Chinoloylessigsäureäthylester. *HBr-Salz*,  $C_{14}H_{13}O_3N$ , HBr. Gelbe Krystalle, F. 162° (Zers.). —  $\gamma$ -Chinoloylbromessigsäureäthylester,  $C_{14}H_{12}O_3NBr$ . Durch Bromieren des oben erwähnten HBr-Salzes in der oben angegebenen Weise. Fast farblose Krystalle; F. 95–96°; wl. in Ä. und PAe.; färbt sich rasch rot. — *HBr-Salz*. Gelb; F. 127–128°. —  $(C_{14}H_{12}O_3NBr)_2H_2PtCl_6$ . Rötlichgelbe Krystalle; F. 122–123° (Zers.). —  $\gamma$ -Chinolylbrommethylketon,  $C_{11}H_9ONBr$ . Aus  $\gamma$ -Chinoloylessigsäureäthylester in der bei der entsprechenden *p*-Methoxyverb. angegebenen Weise. Farblose Krystalle aus Ä., F. 74–75°; sll. in A., Bzl., Chlf., weniger l. in Ä., PAe. und W.; färbt sich bald hellblau. —  $C_{11}H_9ONBr$ , HBr. Citronengelbe Krystalle; F. 220° (Zers.). —  $\gamma$ -Chinolylpiperidinomethylketon,  $C_{16}H_{15}ON_2$ . Aus Piperidin und dem Brommethylketon in Bzl. Gelbes, dickes Öl. —  $C_{16}H_{15}ON_2$ , HBr. F. 178° (Zers.). —  $(C_{16}H_{15}ON_2)_2H_2PtCl_6$ . Gelb bis gelbbraun; erweicht bei etwa 223°; schm. bei etwa 263° (Zers.). — *Dipikrat*,  $C_{16}H_{15}ON_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ . Braungelbe Krystalle aus A., F. 133–134° (Zers.). — *1- $\gamma$ -Chinolyl-2-piperidinoäthanol-(I)*,  $C_{16}H_{20}ON_2$ . Bei der Reduktion des bromwasserstoffsaueren Piperidinoketons mittels Wasserstoffs in Ggw. von Pd. Gelb; zähfl. —  $(C_{16}H_{20}ON_2)_2H_2PtCl_6$ . Hellgelb; F. 232° (Zers.). — *Dipikrat*,  $C_{16}H_{20}ON_2 \cdot 2C_6H_5O_7N_3$ . Gelbgrüne Krystalle aus A., F. 172–174° (Zers.). — *Verb.*  $C_{22}H_{25}O_3N_2$  (IV). Aus Cincholoiponäthylester in Bzl. mittels bromwasserstoffsaueren Chinolylbrommethylketons. Dickes, rötliches Öl. —  $(C_{22}H_{25}O_3N_2)_2H_2PtCl_6$ . Gelbbraunes Krystallpulver; F. 197° (Zers.). — *Dipikrolonat*,  $C_{22}H_{25}O_3N_2 \cdot 2C_{10}H_5O_5N_4$ . Rotbraune Krystalle; F. 146–147°. — *Bromwasserstoffsaurer Cincholoiponäthylester*,  $C_{11}H_{31}O_2N$ , HBr. Schm. bei 126°. — *Verb.*  $C_{22}H_{30}O_3N_2$  (V). Durch Reduktion der Verb.  $C_{22}H_{28}O_3N_2$ . Dickes, rötliches Öl. — *Dipikrolonat*,  $C_{22}H_{30}O_3N_2 \cdot 2C_{10}H_5O_5N_4$ . Rotbraune Krystalle aus A.; schm. sehr unsharp. — Zum weiteren Ausbau der Synthese von  $\gamma$ -Chinolylketonen nach der Methode von CLAISEN haben die Vf. versucht, ob sich das Na-Salz der als Zwischenprod. auftretenden  $\gamma$ -Chinoloylessigester mit Alkylhalogeniden in der Weise umsetzt, daß die Alkylierung des Methylens in der Seitenkette bedeutend schneller verläuft, als die Anlagerung von Alkylhalogenid an den Chinolinstickstoff. Dies ist unter den gewählten Versuchsbedingungen der Fall. Läßt man  $\gamma$ -Chinoloylessigester (10 g) mit Natrium-



äthylatlg. (60 g, enthaltend 1 g Na) und Methyljodid (6 g) unter Lichtabschluß im Rohr drei Wochen bei Zimmertemp. stehen, so erhält man ein nicht weiter zu reinigendes Öl, das wohl im wesentlichen aus  $\alpha$ - $\gamma$ -Chinoloylpropionsäureäthylester,  $C_9H_8N \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , besteht und beim Erhitzen mit 25%ig.  $H_2SO_4$  das früher beschriebene  $\gamma$ -Chinolyläthylketon,  $C_9H_8N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 144—56. 13/1. 1917. [23/11. 1916.] Hamburg. Chem. Staatslab.)

SCHMIDT.

**P. Karrer**, *Über Chelerythrin*. Das Chelerythrin erwies sich bei der Umsetzung mit verschiedenen Verb. als eine sehr reaktionsfähige Substanz. Beim Zusammengeben von Chelerythrinchlorhydrat u. Cyankalium in wss. Lsg. bildet sich eine Verb. der Formel  $C_{21}H_{18}NO_4 \cdot CN$ , die zum Unterschied von Chelerythrin mit SS. keine Färbung mehr gibt und darin unl. ist. Da das Cyan durch alkoh. Kalilauge in merkbarem Betrage nicht abgespalten wird, so liegt der Schluß nahe, daß eine C-Cyanverb. vorliegt. Die Anwesenheit einer Aldehyd-, bzw. Ketongruppe im Chelerythrin ergibt sich aus der B. des Phenylhydrazons,  $C_{21}H_{19}NO_4 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Als Carbonylverb. reagiert Chelerythrin sehr leicht mit Körpern, die saure Methylengruppen enthalten. Die Kondensationsprodd. mit Acetylaceton (I) und



p-Nitrobenzylcyanid (II.) haben wie das Cyanid keine basischen Eigenschaften mehr. Mit GRIGNARDScher Lsg. findet die Abspaltung einer Kohlenstoffkette unter B. der Verb.  $C_{16}H_{12}NO_3 \cdot CH_3$ ,  $C_{16}H_{12}NO_3 \cdot C_2H_5$ ,  $C_{16}H_{12}NO_3 \cdot C_3H_7$ ,  $C_{16}H_{12}NO_3 \cdot Aryl$  statt, die alle das gemeinsame Radikal  $C_{16}H_{12}NO_3$ , vom Vf. Chelalbin genannt, enthalten. Obgleich der Stickstoff des Chelalbins in ihnen erhalten ist, haben sie keine basischen Eigenschaften mehr. Durch saure Reduktionsmittel, wie Zinn oder Zink und HCl, wurde eine Verb. der Zus.  $C_{21}H_{19}NO_4$ , das Hydrochelerythrin, erhalten, das ebenfalls keine basischen Eigenschaften hat. Verss., Chelerythrin zu methylieren, fielen negativ aus, ebenso der Vers., mittels Jodlg. ein Oxydationsprod. zu gewinnen. Aus allen diesen Rkk. ergibt sich folgendes: Da zahlreiche Eigenschaften der erhaltenen Körper gegen die Auffassung als Additionsverb. sprechen, so ist zu schließen, daß das Chelerythrin auch in der Zus.  $C_{21}H_{19}NO_5$  (d. h. mit 1  $H_2O$  mehr) auftreten kann. Da weiter bei allen Rkk., die die Carbonylgruppe verändern, Verb. erhalten werden, die keine basischen Eigenschaften mehr besitzen, obgleich an ihrem Stickstoff keine Veränderung eingetreten ist, so stellt Chelerythrin das erste und auch wohl das einzige Alkaloid dar, in dem die basische Funktion nicht vom Stickstoff, sondern von einem anderen Atom erfüllt wird. Vermutlich handelt es sich um ein basisches Sauerstoffatom. Dieses würde das Verschwinden der Basizität der Chelerythrin-derivate bei Veränderung der Carbonylgruppe erklären, ebenso die intensive Färbung der Salze der Chelerythrinbase, da Oxoniumsalze gefärbt sein können. Danach wäre das alkoholhaltige Chelerythrin der Zus.  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot C_2H_5OH$ , das den A. bis  $150^\circ$  nicht verliert, am besten als oxoniumhaltige Verb. aufzufassen, in der das Alkoholmolekül von dem basischen Sauerstoff gebunden wird.

**Experimentelles.** Der Schmelzpunkt des Chelerythrins variiert stark mit der Art des Krystallisationsmittels. Einmal aus verd. A. umkrystallisiert, schmolz Chelerythrin bei  $172^\circ$ , bzw.  $175^\circ$ , nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus etwas verdünnterem A. bei  $160^\circ$ ; aus 96%ig. A. umkrystallisiert, schm. es bei  $182^\circ$ ; diese Proben zeigten ebenso wie eine einmal aus 96%ig. A. u. darauf viermal aus Essigester krystallisierte Probe vom F.  $199^\circ$  (unkorr.) die Zus.  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot C_2H_5OH$ . — Alkoholfreies Chelerythrin,  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ , vom F.  $244^\circ$ , bzw.  $250^\circ$  wurde durch Ausschütteln der Base aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats mit Soda unter Kühlung

erhalten. Das Chlorhydrat zeigte nach 48-stdg. Trocknen bei 1 mm über  $P_2O_5$  und Stangenkali die Zus.  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot H_2O \cdot HCl$ , nach 5-tägigem Trocknen die Zus.  $C_{21}H_{17}NO_4 \cdot HCl$ .

*Cyanid aus Chelerythrin*,  $C_{21}H_{18}NO_4 \cdot CN$ , erhalten durch Lösen von 1 g alkoholfreiem Chelerythrin in etwas W. und der nötigen Menge HCl und Zugabe von 2 g KCN; reinweiße Täfelchen vom F.  $221^\circ$  aus verd. A. (ein anderes, aus Chelerythrin vom F.  $199^\circ$  hergestelltes Präparat zeigte den F.  $248^\circ$ ); unl. in SS., und wird davon nicht gelb gefärbt; unl. in W.; zwl. in A.; scheidet mit  $AgNO_3$  in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. nach einigem Stehen, beim Kochen sogleich Silbercyanid ab; wird durch verd. HCl nicht angegriffen; wird durch konz. HCl bei längerem Kochen unter B. von Chelerythrin gespalten; ziemlich indifferent gegen NaOH. — *Chelerythrinphenylhydraton*,  $C_{21}H_{19}NO_4 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$ , erhalten durch 5 Minuten langes Kochen von Chelerythrin u. Phenylhydrazin in wss. alkoh. Lsg. unter Zusatz von Eg.; reinweiße Krystalle vom F.  $158^\circ$  aus A.; färbt sich nach einigen Tagen selbst im Hochvakuum unter Zers. gelb u. endlich braun. — *Verb. aus Chelerythrin und Acetylaceton*, erhalten durch 2 Minuten langes Kochen von Chelerythrin u. Acetylaceton unter Zusatz von doppeltnormaler Sodalsg. in A. und h. Filtrieren des Reaktionsgemisches; schneeweiße, filzige Nadeln aus A.; unl. in SS.; wird von ihnen nicht oder erst beim Kochen gelb gefärbt. — *Verb. aus Chelerythrin und p-Nitrobenzylcyanid*, analog dargestellt; gelbliche Krystalle; unl. in SS.

*Methylchelalbin*,  $C_{16}H_{12}NO_3 \cdot CH_3$ , erhalten durch Eintragen von 2 g feingepulvertem, alkoholfreiem Chelerythrin in ein Gemisch von 1,2 g Magnesiumspänen, 5,6 g Jodmethyl und absol. Ä., wobei nach vorübergehender Rotfärbung schwache Gasentw. auftritt, nach 5 Minuten langem Kochen Zersetzung mit W., Abtrennen, Trocknen und Verdunsten der äth. Schicht nach gutem Durchmischen; reinweiße Krystalle ohne basische Eigenschaften; unl. in verd. SS.; l. in der Hitze in konz. SS., aus denen es beim Erkalten wieder ausfällt. — *Äthylchelalbin*,  $C_{16}H_{12}NO_3 \cdot C_2H_5$ , analog aus 2 g Chelerythrin, 1,2 g Magnesium und 6,2 g Jodäthyl erhalten; weiße Krystalle aus A.; unl. in verd. HCl; l. in h., mäßig konz. HCl, aus der es beim Erkalten wieder ausfällt. — *Propylchelalbin*,  $C_{16}H_{12}NO_3 \cdot C_3H_7$ , analog aus 1,2 g Mg, 7 g Propyljodid u. 2 g Chelerythrin erhalten; weiße Krystalle aus 96%ig. A.; gibt mit SS. keine Färbung; unl. in SS. Die FF. der homologen Reihe der Alkylchelalbine sind durchweg abhängig vom Krystallisationsmittel, ferner dem F. des benutzten Chelerythrin usw.; die FF. fallen mit der homologen Reihe. — *Dihydrochelerythrin*,  $C_{21}H_{19}NO_4$ , erhalten durch portionsweißes Eintragen von Zinkstaub oder gekörntem Zink in die sd. Lsg. von 2 g Chelerythrin in 400 ccm W. u. 70 ccm HCl (D. 1,12), 2—3-stdg. Erhitzen der Lsg., Ausäthern der stark sauren Fl. und Verdampfen des Ä.; reinweiße Krystalle vom F.  $143$ — $144^\circ$ ; unl. in SS. und wird davon nicht gefärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 212—21. 13/1. 1917. [4/11. 1916.] Frankfurt a. M. Chem. Abt. d. GEORG SPEYER-Hauses.) FÖRSTER.

**Max Polonovski**, *Geneserin, Eserin und ihre Derivate*. Bericht über die Ergebnisse der von POLONOVSKI und NITZBERG (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 244. 290; 19. 27. 46; C. 1915. II. 1103; 1916. I. 107. 710. 890) ausgeführten Untersuch. über die Alkaloide der Calabarbohne. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 23. 321 bis 329. Nov.—Dez. 1916.) DÜSTERBEHN.

**E. Herzfeld** und **B. Klinger**, *Weitere Untersuchung zur Chemie der Eiweißkörper*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 75. 145; C. 1916. II. 334.) Wird eine Eiweißlsg. auf einer Glasplatte an der Luft oder im Exsiccator bei gewöhnlicher Temp. eingetrocknet, so erhält man eine glasigspröde Schicht, die auch nach völliger Trocknung durch Zusatz von W. leicht wieder in Lsg. gebracht werden kann. Wird sie

aber zu feinem Pulver zerrieben, so löst sich nur ein Teil davon wieder kolloidal in W., während ein meist nicht unbeträchtlicher in Form kleiner Flocken und Partikelchen zurückbleibt. Diesen Unterschied suchen Vff. im Sinne ihrer früheren Ausführungen über den Einfluß der Eiweißabbauprodd. auf die Lsg. von Eiweiß dadurch zu erklären, daß beim Eintrocknen jedes Eiweißteilchen allseitig von einer Schicht der Abbauprodd. umgeben ist, beim Zerreiben aber von diesen Prodd. freie Bruchflächen entstehen. Im ersten Fall kann sich die kolloidale Verteilung rasch wieder herstellen, im zweiten wird sie durch die nackten Flächen, die miteinander verkleben, gehindert. Das geschilderte Phänomen der „mechanischen Denaturierung“ läßt darauf schließen, daß die einzelnen Eiweißteilchen als homogene, dichtgefügte MM. vorhanden sind, nicht als solche von schwammiger Struktur mit gegenseitiger Durchtränkung von Eiweiß u. Abbauprodd. (Biochem. Ztschr. 78 349—53. 20/1. 1917. [24/11. 1916.] Zürich. Chem. Lab. d. med. Klinik u. Hygieneinst. d. Univ.) SPIEGEL.

Alfred Besch, *Kataphoretische Versuche mit Thrombin und Fibrinogen*. In Anlehnung an die Vorstellungen von HERZFELD und KLINGER soll versucht werden, durch Überführungsvers. bei bestimmter H<sup>+</sup>-Konzentration Aufschluß über die elektrische Ladung der einzelnen Gerinnungskomponenten zu gewinnen. Die vorliegenden Vers. beziehen sich auf *Thrombin* und *Fibrinogen*. Thrombin, bzw. sein negativ geladener Teil, wandert im Gleichstromfeld zwischen  $P_H = 5$  und  $P_H = 8$  anodisch. Die Dissoziation verläuft teilweise nach  $\left( R \left\langle \begin{array}{l} \text{NH}_2\text{X} \\ \text{COO} \end{array} \right\rangle \right)^-$  und  $\text{Ca}^+$ , teilweise unter B. komplizierter organischer Kationen und Anionen. Im anodischen Komplex ist höchstwahrscheinlich Ca in Form einer rein physikalischen Adsorption enthalten. Es ist noch nicht sichergestellt, ob das undissoziierte Thrombin oder sein Anion durch Anlagerung an die Fibrinogenmolekel die Gerinnung herbeiführt. Fibrinogen verhält sich elektrisch neutral. Die ursprüngliche Annahme, daß bei der Gerinnung neben anderen physikalisch-chemischen Vorgängen auch dem entgegengesetzten Ladungssinn des Thrombins u. Fibrinogens Bedeutung zukomme, ist damit hinfällig, ebenso die Annahme HEKMAS (Biochem. Ztschr. 65. 311; C. 1914. II. 1200), daß das Fibrinogen den Charakter eines Alkali-hydrosols habe. — Der Gerinnungsvorgang hängt sehr wahrscheinlich mit einer chemischen Umlagerung zusammen, indem die Ca-Komponente in der Fibrinogenmolekel durch Addition des Na von der COOH-Gruppe nach NH<sub>2</sub> verdrängt und damit das vorher schon in labilem Solzustand gehaltene Fibrinogeneiweiß über den Gelzustand zum Fibrin überführt. (Biochem. Ztschr. 78. 297—307. 20/1. 1917. [13/11. 1916.] Zürich.) SPIEGEL.

## Physiologische Chemie.

S. B. Schryver und Mary Hewlett, *Untersuchungen über die Erscheinungen der Flockungsbildungen*. Teil IV. *Die zweiphasische erodierende Wirkung von Salzen auf das Cholatgel*. Teil III vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie B. 89. 176; C. 1916. II. 95.) Untersucht man die abnagende Wrkg. von Chloridlsgg. auf ein Cholatgel, das zugesetzte Chloride enthält, und benutzt man die Konzentrationen der Lsgg. als Abszissen, die Beträge der Erosion als Ordinaten, so erhält man eine Kurve von zweiphasischem Charakter. Der Betrag der Erosion nimmt mit wachsender Konzentration bis zu einem Maximum zu, um dann auf ein Minimum zu fallen, und bei Überschreitung der hierfür notwendigen Konzentration schließlich fortgesetzt zu steigen. Der Kurventeil zwischen den beiden Minimalpunkten wird

als „Unbeständigkeitszone“ des Gels bezeichnet. Ihre Breite und der Erosionsbetrag in ihr sind um so größer, je mehr Salz dem Gel zugefügt war. Eine Kurve ähnlichen Charakters wird auch erhalten, wenn dem Gel ein Nichtelektrolyt (Dextrose) zugesetzt wurde, während durch Lösung des Zuckers das Gel, ob salzhaltig oder nicht, nicht angegriffen wird. Die Wirksamkeit der Chloride in der Lsg. ist sehr verschieden, viel weniger die der im Gel vorhandenen. Am stärksten wirkt bzgl. Breite der Unbeständigkeitszone und des Erosionsbetrages in ihr LiCl, es folgen NaCl, MgCl<sub>2</sub>, KCl, also in der gleichen Reihenfolge, in der diese Salze die Durchlässigkeit gewisser Pflanzenzellen steigern. Innerhalb der Unbeständigkeitszone ist verhältnismäßig mehr CaCl<sub>2</sub> zur Gegenwirkung erforderlich, als zur Vermeidung desselben Erosionsbetrages in der zweiten Phase der Kurve. — Bei Verwendung anderer Na-Salze gegenüber mit Chloriden versetzten Gelen wurden auch zweiphasische Kurven erhalten, deren Form für jedes Salz bzgl. Breite der Unbeständigkeitszone und des Effektes in ihr verschieden ist. Bei *Na-Lactat* ist die Zone sehr beschränkt, der Erosionsbetrag in ihr aber sehr hoch. — Bei der Wrkg. der Salze auf ein Gelsystem wirken wahrscheinlich mehrere physikochemische Faktoren gleichzeitig, und ähnliches dürfte für ihre biologische Wrkg. gelten. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 89. 361—72. 1/11. [26/6.] 1916. London. Abt. f. Pflanzenphysiologie u. -pathologie am Imp. College of Science and Technology.)

SPIEGEL.

Franz Darvas, *Die Erschließung und Verwertung der Pflaumenkerne*. 5 kg Pflaumenkerne lieferten 1 kg innere Kerne. Durch Auspressen der letzteren erhielt Vf. 200 g fettes Öl, durch Dest. des Preßrückstandes ein dem Bittermandelwasser gleichwertiges Prod., während der Destillationsrückstand ein wertvolles Viehfutter lieferte. Das Pflaumenöl besaß eine goldgelbe Farbe und einen angenehmen Geschmack, es war geruchlos u. erstarrte bei etwa  $-17^{\circ}$ . D. 0,9169—0,918, SZ. 1,8 bis 2,1, Jodzahl 97,5—100,6. Das Öl gibt die BAUDOUISCHE Rk. Beim Schütteln von 10 cem Öl mit 5 cem konz. HNO<sub>3</sub>, in welcher vorher eine Spur Zucker gelöst worden ist, färbt sich ersteres rot. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 54. 419. 23/12. 1916. Budapest.)

DÜSTERBEHN.

Aron Ferencz, *Beiträge zur Kenntnis des Samenöls von Evonymus Europaeus*. Das zur Unters. benutzte, teils durch Pressen, teils durch Extraktion mittels PAE. oder Ä. gewonnene Öl der Samen von Evonymus Europaeus zeigte folgende Konstanten: D.<sup>25</sup> 0,9450, SZ. 31—32, VZ. des ausgepreßten Öles 235, des mit PAE. extrahierten Öles 236—237, Jodzahl 100, HEHNERSCHE Zahl 83, REICHERT-MEISZLSCHES Zahl 32, POLENSKESCHE Zahl 0,6, Jodzahl der Fettsäuren 113. Das Öl ist dickflüssig, es besitzt einen eigentümlichen Geruch und eine orangerote Farbe und setzt bei längerem Stehen einen festen Bestandteil ab. Bei der Trennung der Fettsäuren nach VARRENTRAPPE geht auch ein Teil des Unverseifbaren in die Ätherlsg. über, was eine hohe Jodzahl zur Folge hat. Dagegen ist die Jodzahl der nach FARNSTEINER erhaltenen fl. Fettsäuren normal, was auf Ölsäure schließen läßt. Gefunden wurden ca. 72,51% fl., ca. 10,73% feste Fettsäuren, 2,32% Unverseifbares. Der unverseifbare Anteil des Öles enthält ein krystallinisches Phytosterin, eine fl., ungesättigte, Phytosterinrkk. zeigende und eine eintrocknende, harzartige Substanz. Das krystallinische Phytosterin, C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O, besitzt den F. 128 bis 130°, das Acetat den F. 118—119°, die Digitoninverb. beginnt sich bei 210° gelb zu färben und ist bis 230° völlig geschmolzen. Die Phytosterinrkk. des aus dem Samenöl von Evonymus Europaeus isolierten krystallinischen Phytosterins gleichen denen des Phytosterin-MERCK vom F. 132—133°. (Pharm. Post 49. 989 bis 992. 23/12.; 1005—8. 30/12. 1916. Kolozsvár. Inst. für Pharm. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

**J. Stanley White**, *Vitamine*. Kurze Übersicht über die Auffindung, Darst., Eigenschaften und Bedeutung der Vitamine. (Pharmaceutical Journ. [4] 97. 4—6. 1/7. 1916.) DÜSTERBEHN.

**Ingvar Jörgensen und Franklin Kidd**, *Einige photochemische Versuche mit reinem Chlorophyll und ihre Beziehung zu den Theorien der Kohlenstoffassimilation*. Die früheren Verss. mit Chlorophyll, auf die verschiedene Theorien bezgl. C-Assimilation aufgebaut wurden, waren mit rohem Chlorophyll ausgeführt, das außer den beiden Chlorophyllfarbstoffen noch gelbe Farbstoffe und andere Substanzen enthielt. Vf. benutzen reines Material, nach Vorschrift von WILLSTÄTTER und STOLL gewonnen und deren Ansprüchen bzgl. Reinheit entsprechend, als Sol mit W. als Dispersionsmittel, das in geschlossenen Gefäßen mit verschiedenen Gasen dem Licht ausgesetzt wurde. Mit Stickstoff erfolgte keine Änderung, in  $CO_2$  wird, wie bei Einw. irgendeiner anderen schwachen S., das Mg-freie Derivat *Phaeophytin* gebildet (von der gleichen Beobachtung WILLSTÄTTERS haben Vf. erst nach Abschluß der Verss. Kenntnis erlangt), ohne daß sich eine weitere Änderung im Chromogenkomplex vollzieht und ohne B. von  $CH_2O$ . In Sauerstoff wird das Chlorophyll zuerst gelb, um schließlich zu verbleichen. Die erste Erscheinung beruht auf Ggw. von Phaeophytin. Bei Zusatz von Alkali bleibt sie aus, und wird das Bleichen beschleunigt. In den ersten Stadien, während das Bleichen voranschreitet, wird  $CH_2O$  nur in sehr geringen Mengen gebildet, nach völligem Ausbleichen nimmt der Betrag zu, erreicht schnell ein Maximum und nimmt dann ab. Die Acidität nimmt dagegen durchweg zu. Es wird angenommen, daß  $CH_2O$  vornehmlich aus *Phytol* entsteht, das wahrscheinlich aus der Chlorophyllmolekel unter Einw. von Licht und  $O_2$  abgespalten wird. Jedenfalls ergeben die Verss. keinen Anhalt für die Hypothesen von USHER und PRIESTLEY, H. WAGER und EWART. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 89. 342—61. 1/11. [26/6.] 1916. London. Abt. f. Pflanzenphysiologie u. -pathologie am Imp. College of Science and Technology.) SPIEGEL.

**Em. Bourquelot und A. Aubry**, *Einfluß der Essigsäure auf die synthetisierenden und hydrolysierenden Eigenschaften der  $\beta$ -Glucosidase*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 12. 15; C. 1916. I. 1076.) Zur Unters. des Einflusses der Essigsäure auf die synthetisierenden und hydrolysierenden Eigenschaften der im Emulsin enthaltenen  $\beta$ -Glucosidase wurden Gemische von 1 g Glucose, 50 g Methylalkohol, 0,5 g Emulsin und W. ad 100 ccm benutzt, welchen Essigsäure in Mengen von 0—2% zugesetzt worden war. Es ergab sich, daß die  $\beta$ -Glucosidase annähernd ihre normale synthetisierende Wrkg. ausübt, solange der Essigsäuregehalt 0,10% nicht erreicht, und daß die Glucosidbildung in Ggw. von 2% Essigsäure nahezu gleich Null ist. In ihrer Widerstandsfähigkeit gegenüber der schädlichen Wrkg. der Essigsäure unterscheidet sich demnach die  $\beta$ -Glucosidase wesentlich von der  $\alpha$ -Glucosidase, welche bekanntlich bei einem Essigsäuregehalt der Fl. von mehr als 0,04% völlig wirkungslos ist. Die Abnahme der synthetisierenden Eigenschaften der  $\beta$ -Glucosidase in Ggw. von Essigsäure ist auf eine mehr oder weniger weitgehende Zerstörung des Enzyms durch die S. zurückzuführen. Die hydrolysierenden Eigenschaften der  $\beta$ -Glucosidase werden durch die Essigsäure in der gleichen Weise beeinflußt, wie die synthetisierenden, ein Beweis dafür, daß es sich bei beiden Eigenschaften um ein u. dasselbe Enzym handelt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 14. 359—63. 16/12. 1916.) DÜSTERBEHN.

**Th. Weevers**, *Die physiologische Bedeutung des Kaliums in der Pflanze. Entgegnung*. Die Ausführungen richten sich gegen die angeblich früheren Befunde des Vfs. widersprechenden Verss. STOKLASAS (Biochem. Ztschr. 73. 107; C. 1916.

I. 621). Die angeblich bei Abwesenheit von K ausgeführten Verss. STOKLASAS können nur als solche mit wenig K betrachtet werden. Wenn man die Versuchsergebnisse bzgl. der Einw. auf B. von Eiweiß und Zucker nicht in %, sondern in absol. Zahlen ausdrückt, so ergibt sich im Gegensatz zu STOKLASAS Schlußfolgerung, daß die B. des Zuckers durch K-Mangel viel weniger gehemmt wurde, als die des Eiweißes. Bei den Verss. mit künstlich ernährten Zuckerrübenkeimlingen ist das Trockengewicht der angeblich ohne K ernährten Pflanzen am Schlusse des Vers. so klein (43—47 mg), daß schon der K-Gehalt der Keimlinge fast für sie ausreichen kann. (Biochem. Ztschr. 78. 354—57. 20/1. 1917. [24/11. 1916.] Amersfoort. Holland.) SPIEGEL.

S. R. Douglas, *Eine experimentelle Untersuchung über die Rolle der Blutflüssigkeiten bei der intracellulären Verdauung gewisser Bakterien und roter Blutkörper.* In Übereinstimmung mit ROSENOW wurde gefunden, daß von Leukocyten aufgenommene Bakterien und Erythrocyten bzgl. ihrer Verdauung durch Blutserum beeinflusst werden, und daß dieser Einfluß von der opsonischen Wrkg. unabhängig ist: Er beruht aber auch nicht, wie ROSENOW annahm, auf einer Beeinflussung der Leukocyten, sondern auf direkter Einw. auf die Fremdkörper. Denn sowohl rote Blutkörper als Bakterien konnten nach Berührung mit frischem Serum und dessen völliger Entfernung durch Lsgg. von *Trypsin* oder *Leukoprotease* verdaut werden, die auf die nicht vorbehandelten Zellen nicht wirkten. Erhitzen des Serums auf 60° zerstört, wenigstens bei normalem Serum, diese Eigenschaft, die als „protryptische“ bezeichnet wird. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 89. 335—41. 1/11. [3/6.] 1916. Paddington. Impfabteilung. St. Marys Hospital.) SPIEGEL.

Dorothy Jordan Lloyd, *Die Beziehungen des ausgeschnittenen Muskels zu Säuren, Salzen und Basen.* Die frühere Versuchsanordnung (Proc. Royal Soc. London [Serie B] 88. 568; C. 1915. II. 905) wurde benutzt, um die bekannten Einflüsse von SS., Basen u. Salzen auf den isolierten Muskel genauer zu untersuchen. Der Grad der durch S. oder Alkali bedingten Schwellung ergab sich nicht direkt proportional der Konzentration jener in der umgebenden Fl., sondern mit einem Maximum bei 0,005-Normalität für HCl und NaOH. Alkalien bringen die Muskelsubstanz erst zur Gerinnung, dann wieder zur Lsg. Chloride der Alkali- u. Erdalkalimetalle bringen in isotonischen Lsgg. sämtlich schließlich das Muskelprotoplasma zur Gerinnung, wobei die zweiwertigen Kationen viel schneller wirken, als die einwertigen. In derselben Richtung wirken destilliertes W. und Zuckerlsgg. Der isoelektrische Punkt für den Muskel liegt zwischen  $P_H = 5$  u.  $P_H = 7$  (nach SÖRENSEN'S Verf. bestimmt). Die Schwellung und das Schwinden des Muskels sowohl innerhalb, als außerhalb des Körpers, ist vermutlich eine osmotische Erscheinung, hauptsächlich bestimmt durch den Zustand der Kolloide der Muskelsubstanz; dies steht im Einklang mit den Beobachtungen LILLIES an Gelatine (Amer. Journ. Physiol. 20. 127; C. 1908. I. 1133). Die osmotischen Erscheinungen am Muskel lassen sich ohne Annahme einer halbdurchlässigen Membran um die Fasern durchaus erklären. (Proc. Royal Soc. London [Serie B] 89. 277—90. 1/7. [10/3.] 1916. Cambridge. Zoolog. Lab.) SPIEGEL.

Serafino Dezani, *Beitrag zur Kenntnis des Antipepsins. II. Ist im Blutserum Antipepsin vorhanden?* (I. Mitt. vgl. C. 1912. I. 89.) Auf Grund umfassender Verss. kommt Vf. zu dem Schlusse, daß die Angaben der Literatur über Inaktivierung des Pepsins durch Blutserum auf Trugschlüssen beruhen. Die antipeptische Wrkg. eines Gemisches von Blutserum + Pepsin ist auf den Alkaligehalt des Serums, die Verlangsamung der Rk. in der Mischung Blutserum + Pepsin + HCl

auf Bindung der letzteren durch Alkali zurückzuführen. Blutserum verzögert die peptische Wrkg. des Pepsins wie alle anderen organischen Fll., welche fähig sind, die zum Verlauf der Rk. nötige HCl zu binden, so daß die nötige H-Ionenkonzentration nicht mehr vorhanden ist. (Arch. d. Farmacol. sperim. 22. 287—320. 15/10. 1916. Turin. Lab. für mediz. Chemie der Univ.) GRIMME.

F. W. Bach, *Über Pentosen und Pentosane*. Eine zusammenfassende Wieder- gabe der in der Literatur niedergelegten Forschungsergebnisse unter besonderer Berücksichtigung des ernährungsphysiologischen Standpunktes. (Münch. med. Wehschr. 64. 105—9. 22/1. Hyg. Inst. d. Univ. Bonn.) BORINSKI.

W. M. Bayliss, *Methoden zur Hebung niedrigen arteriellen Druckes*. Es muß unterschieden werden zwischen dem durch Blutverlust verursachten Minderdruck, der durch Mangel an Blut im Kreislauf bedingt ist, und demjenigen, der durch periphere Gefäßerweiterung herbeigeführt wird. Die übliche Behandlungsart für beide Fälle ist indessen die gleiche, nämlich intravenöse Zufuhr von Salzlösungen. Ihre Wrkg. ist unvollkommen, es sollten daher wirksamere Mittel gesucht werden. Ein solches fand sich für die Fälle der ersten Art darin, daß die Viscosität der zu injizierenden Lsgg. durch Gummi oder Gelatine auf diejenige des Blutes ge- bracht wurde. Es kann dann Rückkehr des Blutdruckes zur normalen Höhe er- reicht werden, und die Wrkg. hält auch viel länger an, als bei reinen Salzlsgg. Der Unterschied beruht auf dem osmotischen Druck der Kolloide, der Verluste an W. durch Nieren und Gewebe hindert. Gummihaltige Lsgg. erzeugen auch bei Durchströmung von Organen kein Ödem. — Bei Fällen von Gefäßerweiterung sind zwar Gummi- oder Gelatinelsgg. auch wirksamer, als reine Salzlsgg.; die Wrkg. ist aber hier von geringer Dauer. Am geeignetsten ist die Kombination einer kleinen Menge BaCl<sub>2</sub> mit einer mäßigen Menge Gummilsg. — Die Ansicht, daß Fallen des arteriellen Druckes periphere Gefäßverengung mittels nervöser Ein- flüsse im Gefolge hat, und daß umgekehrt Steigerung des arteriellen Druckes Ge- fäßerweiterung hervorruft, wurde durch Verss. mit Durchströmung am Hinterbein der Katze bestätigt. (Proc. Royal Soc. London [Serie B] 89. 380—93. 1/11. [29/8.] 1916. London. Physiol. Lab. am University College.) SPIEGEL.

Arvo Ylppö, *Über Magenatmung beim Menschen*. Gelegentlich von Unterss. der Magengase bei Säuglingen mit pathologischem Luftschlucken fanden sich oft Werte des CO<sub>2</sub>-Gehaltes mit auffallend geringen Abweichungen untereinander. Zur näheren Erforschung der Erscheinung angestellte Selbstverss., bei denen in den nüchternen Magen 700—1100 ccm Zimmerluft, bezw. O<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> eingeführt wur- den, ließen erkennen, daß die eingeführten Gase in verhältnismäßig kurzer Zeit mit den Blutgasen in annäherndes Gleichgewicht treten. CO<sub>2</sub> diffundiert bedeutend rascher als O<sub>2</sub> durch die Magenwand bis zur Herst. des Gleichgewichts. Nach Einführung von Luft trat in der zweiten bis fünften Stunde beträchtliche Flatulenz auf; diese fehlte fast vollständig nach Einfuhr von CO<sub>2</sub> und von nur 700 ccm O<sub>2</sub>, während sie nach Einführung größerer Mengen O<sub>2</sub> in leichterem Grade auftrat. Es wird berechnet, daß durch die Diffusion vom Magen aus ca. 5% des Ruhe- bedarfs des Körpers an O<sub>2</sub> gedeckt werden könnten; dieser Wert erhöht sich noch dadurch, daß man der Schleimhaut des Darmes ein ähnliches Verhalten gegen die Gase zuschreiben kann, wie der des Magens. Es kann danach bei schwersten Störungen der Lungenatmung eine O<sub>2</sub>-Therapie auf diesem Wege Aussichten bieten. Vf. berichtet kurz, daß er derartige Verss. an Frühgeburten und Säuglingen an- stellt, aber nicht über das Ergebnis. (Biochem. Ztschr. 78. 273—93. 20/1. 1917. [25/10. 1916.] Charlottenburg. Kaiserin AUGUSTE-VICTORIA-Haus zur Be- kämpfung der Säuglingssterblichkeit im Deutschen Reiche.) SPIEGEL.

**Silvestro Baglioni**, *Funktionsanalyse der Nervenzentren der Hirnrinde mittels der Methode der örtlichen chemischen Reizung*. Kritische Besprechung der Arbeiten von DUSSEY DE BARENNE (Quart. Journ. of Physiolog. 9. 355) über Funktionsanalyse von Nervenzentren an der Hand eigener Verss. und der neueren Literatur. Die Angaben des genannten Vfs., daß vor allem Strychnin und Pikrotoxin zur Funktionsanalyse geeignet sind, werden bestätigt. (Arch. d. Farmacol. sperim. 22. 277—85. 15/10. 1916. Sassari. Inst. für experim. Physiolog. d. Univ.) GRIMME.

**J. Wohlgemuth**, *Über die Bildungsstätte des Fibrinogens. Ein Beitrag zur Frage der Beziehungen zwischen Pankreas und Leber*. Die Leber erfährt unter dem Einfluß des Pankreassekrets nicht bloß in ihrem Kohlenhydrat-, sondern auch in ihrem Eiweißstoffwechsel und ihrem Eiweißbestand eine Umwälzung. Als eine Folge dieses veränderten Zustandes ist auch die Fibrinogenabgabe an das Blut aufzufassen. (Berl. klin. Wechr. 54. 87—90. 22/1. Aus der chem. Abteilung des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses.) BORINSKI.

**A. Deutschland**, *Untersuchungen über die Verdaulichkeit der Nährhefe*. An einem Hunde wurden Verss. in der gleichen Art, wie früher von VÖLTZ (Ztschr. f. Spiritusindustrie 38. 235; C. 1915. II. 755), angestellt mit der neuerdings aus oberrätigen Heferassen gewonnenen Mineralhefe (I.) und entbitterter Bierhefe (II.). Die Verdauungswerte ergaben sich für:

	Trockensubstanz	Org. Substanz	Rohprotein	Rohfett	Kohlenhydrate	Calorien
I.	62,6	70,3	83,5	47,0	47,9	71,8
II.	78,5	76,8	89	75,2	51,6	78,9.

Der physiologische Nutzeffekt war mithin bei I. 59,6, bei II. 69,2. (Biochem. Ztschr. 78. 358—70. 20/1. 1917. [28/11. 1916.] Berlin. Ernährungsphysiol. Abt. des Inst. f. Gärungsgewerbe der Kgl. landwirtschaftl. Hochschule.) SPIEGEL.

**Paul Hári**, *Beiträge zum Stoff- und Energieumsatz der Vögel*. Die Versuche wurden an hungernden und gefütterten Gänsen sowohl bei 27—28°, als bei 16° ausgeführt. Im Hungerzustande ist der respiratorische Quotient dem an hungernden Säugetieren ähnlich. Der Umsatz beträgt bei 27—28° 682—1038 kg./Cal. pro 1 qm Körperoberfläche, bei 16° 10—13% mehr; seine Größe hängt vom Eiweißverbrauch ab. Am reichlich gefütterten Tiere ist der respiratorische Quotient >1; der Energieumsatz wird durch 100 g Mais bei 27° um >50% gesteigert, bei 16° nicht weiter. (Biochem. Ztschr. 78. 313—48. 20/1. 1917. [23/11. 1916.] Budapest. Physiologisch-chem. Inst. der Univ.) SPIEGEL.

**S. Dostas und D. E. Tsakalotos**, *Physiologische Wirkung des d-Pinenchlorhydrats und des d-Camphens auf den Frosch*. (Vgl. TSAKALOTOS u. PAPACONSTANTINOÛ, Journ. Pharm. et Chim. [7] 14. 97; C. 1916. II. 1015.) Die Unters. der physiologischen Wrkg. des d-Pinenchlorhydrats und d-Camphens auf das Herz und die Atmung des Frosches im Vergleich zu derjenigen des d-Camphers u. d-Pinens ergab folgendes. Die Wrkg. des d-Camphens gleicht nahezu derjenigen des d-Pinens, während diejenige des d-Pinenchlorhydrats große Ähnlichkeit mit der Wrkg. des d-Camphers zeigt. Der einzige Unterschied in der physiologischen Wrkg. der beiden letzteren Verb. besteht darin, daß das d-Pinenchlorhydrat ein intensiveres Herzklopfen erzeugt als der d-Campher, daß aber diese Wrkg. beim ersteren von kürzerer Dauer ist. Ferner ist die Wrkg. des d-Pinenchlorhydrats auf die Atmung nahezu gleich Null, während der d-Campher eine ausgesprochene Wrkg. auf die Atmung äußert. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 15. 19—24. 1/1.) DÜSTERBEHN.



**Bernhard Schweitzer**, *Verbreitung von Mesothorium im menschlichen Körper bei der Strahlenbehandlung*. Die Mesothoriumwirkung bleibt nicht nur auf die kranken Stellen am Menschen beschränkt, welche direkt der ursprünglichen Bestrahlung ausgesetzt worden sind, sondern die strahlenden Stoffe durchfluten den ganzen Körper und speichern sich in ihm als strahlende Kräfte für längere Zeit auf. Dabei bevorzugen sie einzelne Organe im besonderen Maße. (Umschau 20. 591—92. 22/7. 1916.)

BORINSKI.

**C. Neuberg und K. Schwarz**, *Zur Lehre von der biochemischen Lichtwirkung*.

Die praktisch nicht lichtempfindlichen Verbb. des tierischen u. pflanzlichen Organismus erlangen ausgesprochene Photosensibilität bei Anwesenheit von anorganischen Salzen, insbesondere von Eisenverbb. Diese übertragen als Photokatalysatoren die Lichtenergie, indem sie an der Luft O aufnehmen und ihn im Licht an die organischen Substrate, die Lichtreceptoren, abgeben. Es liegt eine Übertragungskatalyse vor infolge des ständigen, vom Licht betriebenen wechselseitigen Überganges Oxydul  $\rightleftharpoons$  Oxyd. Bestimmte Farbstoffe wirken entsprechend, indem sie im Prinzip nach dem Schema Leuko- oder Hydrochinonverbb.  $\rightleftharpoons$  chinoide Form in Rk. treten. Die photokatalytischen Lichtwirkungen bestehen in Oxydationen und Spaltungen. Eiweißkörper unterliegen den gleichen Umwandlungen; sie nehmen keine Sonderstellung ein, sondern werden gemäß ihrer chemischen Natur im Lichte verändert. Die in den Gewebssäften normalerweise in Spuren vorhandenen Photokatalysatoren können schwach wirksam sein, deutliche Einflüsse äußern die schwermetallsalzhaltigen Mineralwässer. (Berl. klin. Wechschr. 54. 84—87. 22/1. Aus dem Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therapie. Chem. Abt. zu Berlin-Dahlem.) BORINSKI.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Lon A. Hawkins**, *Wachstum parasitischer Pilze in konzentrierten Lösungen*.

Das Pilzmycel ist häufig in Berührung mit dem Zellsafte der Wirtspflanze; der Zellsaft übt wechselnden osmotischen Druck aus, dem die Hyphen widerstehen müssen. Es schien wahrscheinlich, daß diese Pilze auch in Lsgg. beträchtlich höherer Konzentrationen, als sie der Zellsaft ihrer Wirtspflanzen besitzt, würden leben können. Dies sollte näher untersucht werden. Es wurden verwendet 2 die Kartoffelfäule verursachende Pilze (*Fusarium radicola* Wollenw. u. *F. oxysporium* Schlecht.), 4 Parasiten der süßen Kartoffel (*Plenodomus destruens* Harter, *Diplodia tubericola* Taub., *Sphaeronema fimbriatum* Sacc. und *Rhizopus nigricans* Ehrenb.), 3 Parasiten des Apfels (*Botrytis cinerea* Pers., *Sclerotinia cinerea* Schröter und *Sphaeropsis malorum* Peck) und ein Erdbeerparasit (*Rhizopus nigricans* Ehrenberg). Der osmotische Druck der ausgepreßten Zellsäfte von Äpfeln (*Malus sylvestris*), süßen Kartoffeln (*Ipomoea batatas*), Kartoffeln (*Solanum tuberosum*) u. Erdbeeren (*Fragaria* spp.) wurde nach dem Verf. der Gefrierpunktniedrigung bestimmt und gefunden zu entsprechend (Atmosphären): 17,85, 10,25, 6,52 u. 8,27. Verwendet wurden Lsgg. von Glucose, Saccharose,  $\text{KNO}_3$  u.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Die Verss. wurden einesteils im hängenden Tropfen angestellt und das Keimen der Sporen und das Wachstum u. Mk. verfolgt, andererseits wurden die Versuchslsgg. mit den betreffenden Sporen geimpft und nach etwa einer Woche festgestellt, ob Wachstum eingetreten war oder nicht. Es zeigte sich, daß sich die Pilze bei weit höheren osmotischen Drucken, als sie die Zellsäfte besaßen, zu entwickeln vermögen. Die höchsten osmotischen Drucke, bei denen Wachstum beobachtet wurde, boten Glucoselsgg. (bis 63,2 Atmosphären).  $\text{KNO}_3$ -Lsgg. verhinderten in allen Fällen bei etwa 59 Atmosphären jedes Wachstum. Die Pilze wuchsen auch in Saccharoselsgg.

von verhältnismäßig hohen Konzentrationen (osmotischer Druck bis 47,4 Atmosphären). Nur *Rhizopus nigricans* u. *Diplodia tubericola* wurden bereits durch 40 Atmosphären am Wachstum gehindert.  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lsgg. verhinderten Keimung u. Wachstum bei bereits beträchtlich niedrigeren Konzentrationen. (Journ. of Agric. Research 7. 255—60. 30/10. 1916. Bureau of Plant Ind.) RÜHLE.

E. Färber, *Zur Frage der Oxydationswirkungen von Hefen*. Der Mechanismus der von NEUBERG und seinen Mitarbeitern festgestellten Reduktionswirkung von Hefe ist noch nicht festgestellt, nur insoweit, als die Reduktion der Aldehyde bei den erzielten Ausbeuten nicht nach der Reduktion von CANNIZZARO verlaufen kann. Immerhin hatten sich Anhaltspunkte für B. kleiner Mengen von S. ergeben. Über direkte Oxydationsleistung von Hefen liegt hauptsächlich eine Angabe von R. O. HERZOG (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 396; C. 1903. I. 1236) vor, nach der *Salicylalkohol*, *Thymol* und *Cymol* bei der Selbstverdauung der Hefe oxydiert werden sollen, ersterer zu *Salicylsäure*. Vf. hat die Verss. mit *Salicylalkohol* in der gleichen Anordnung unter Verwendung der Hefen U und OM des Instituts für Gärungsgewerbe in Berlin wiederholt, aber in keinem Falle *Salicylsäure* nachweisen können, die nach P. MAYER (Biochem. Ztschr. 62. 461; C. 1914. II. 66) selbst aus dem Aldehyd durch Hefe nicht gebildet wird. Die von HERZOG benutzte Hefe dürfte durch fremde Erreger verunreinigt gewesen sein. (Biochem. Ztschr. 78. 294—96. 20/1. 1917. [28/10. 1916.] Berlin-Dahlem. Chem. Abt. d. Kaiser WILHELM-Inst. f. experim. Therapie.) SPIEGEL.

C. van Wisselingh, *Über das Vorkommen von Chitin und Cellulose bei Bakterien*. Das V. von Chitin bei Bakterien ist nicht bewiesen. Bei sehr vielen Bakterien kommt dieser Zellwandstoff sicher nicht vor. Für mehrere Bakterien wurde das V. von Chitin angenommen, aber die angewandten Methoden sind nicht genügend beweiskräftig. VICHOEVEER behauptet, daß er mittels der Chitosanrk. mit Jod und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei vielen Bakterien Chitin nachgewiesen hat, aber seine Resultate sind mit denen von GARBOWSKI, WESTER und des Vfs. im Widerspruch. Zwecks Nachweis von Chitin wird mittels einer Platinöse etwas Material in 50%ig. KOH gebracht und im Einschmelzröhrchen langsam auf 160° erhitzt. Darauf wird der Inhalt mit A. vermischt und zentrifugiert. Der Nd. wird mit absol. A. ausgewaschen, mit W. behandelt und mit J-KJ und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Chitosan geprüft. Auf Cellulose untersuchte Vf. dann mit J-KJ und 66,5—76%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und mit Chlorzinkjod. In manchen Fällen wurden die Bakterien mit Glycerin auf 300° erhitzt und dann auf Cellulose geprüft. Mehrere Forscher haben gezeigt, daß bei *Bact. xylinum* und *Sarcina ventriculi* Cellulose vorkommt. Für *B. xylinum* kann Vf. dies bestätigen. Sehr viele Bakterien enthalten aber keine Cellulose. (Pharmaceutisch Weekblad 53. 1069—78. 12/8. 1102—7. 19/8. 1916.) SCHÖNFELD.

D. H. Wester, *Die chemische Zusammensetzung der Bakterienzellwände*. Bei Anwendung der Methode von VAN WISSELINGH fand Vf. bei Bakterien weder *Chitin*, noch *Cellulose* (vgl. vorst. Ref.). Größere Häute von *Bacterium xylinum* lassen sich mit Alkali (20—60%), verd. S., Glycerin etc. kochen, ohne zu zerfallen. Sie werden durch  $\text{J} + \text{H}_2\text{SO}_4$  blau gefärbt, sind in ammoniak.  $\text{CuO}$  l. etc. Die Zellwand von *B. xylinum* besteht nach Unterss. des Vfs. aus Cellulose und nicht aus Chitin. (Pharmaceutisch Weekblad 53. 1183—85. 26/8. 1916. s'Gravenhage.) SCHÖNFELD.

Max Bürger, *Ein Beitrag zur Chemie der Tuberkelbacillenfette*. (Vgl. S. 332.) Auf eiweißfreien Nährböden gezüchtete und durch Trocknen über Schwefelsäure abgetötete Tuberkelbacillen wurden mit verschiedenen Extraktionsmitteln behandelt

und hierbei folgende Rückstände erhalten: Aus Aceton 3,6%, aus A. absol. 5,0%, aus Ä. 6,04%, aus Methylalkohol 8,8%, aus Chlf. 9,8%. Die Eigenschaften der verschiedenen Extraktionsrückstände werden beschrieben. Aus den Unterss. ging hervor, daß das Fett der Tuberkelbacillen in seiner Zus. dem sogen. Pflanzenwachs entspricht, d. h. aus einem Gemenge von Cerolipoiden besteht. Es enthält einerseits homologe Fettsäuren von der Formel  $C_nH_{2n}O_2$ , von der Laurinsäure aufwärts bis zur Palmitinsäure, andererseits hochmolekulare Alkohole von der Formel  $C_nH_{2n-2}O$ . Es wurden drei Körper isoliert von der Formel:  $C_{15}H_{30}O$ ,  $C_{19}H_{38}O$ ,  $C_{29}H_{58}O$ . (Biochem. Ztschr. 78. 155—64. 21/12. 1916. Aus dem physiol.-chem. Inst. d. Univ. Straßburg.)

BORINSKI.

Riemer, *Beitrag zur Frage des Erregers des Fünftagefiebers*. Die Angaben über den Erreger des Fünftagefiebers zeigen bisher keine Übereinstimmung. Es ist gelungen, bei einem klinisch als Fünftagefieber diagnostizierten Krankheitsfalle in einem Ausstrichpräparat von Blut eine sichere Spirochäte zu finden und durch Aussaat von Krankenblut in steriles, inaktiviertes menschliches Serum eine Vermehrung von gleichgestalteten Spirochäten zu erzielen. Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der Krankheit u. der nachgewiesenen Spirochäte kann angenommen werden. (Münch. med. Wechschr. 64. 92—93. 16/1.)

BORINSKI.

Friedrich Boas, *Stärkebildung bei Schimmelpilzen*, Während unter normalen Verhältnissen Stärke und stärkeähnliche Substanzen in Schimmelpilzen nicht vorkommen, liegen Beobachtungen von TANRET und von WEHMER (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 31. 257; C. 1913. II. 891) vor, daß unter dem Einflusse bestimmter SS. Substanzen entstehen können, die sich mit J-Lsg. allein bläuen. Zur näheren Verfolgung stellte Vf. mit *Aspergillus*- und *Penicillium*arten Verss. an. Die Pilze wurden in sterilisierten Zuckerlsgg. mit  $NH_4$ -Salzen der Mineralsäuren (1—5%) als N-Quelle und 0,2%  $MgSO_4$  und  $K_2HPO_4$  gezüchtet, meist bei 33°, zuweilen auch bei 37°. Bei dieser Art der Ernährung wird  $NH_4$  verbraucht, während sich die zugehörige S. weitgehend in der Nährlg. anreichert. Bei Anwendung von *Aspergillus* wird zugleich reichlich Oxalsäure gebildet. Unter dem Einfluß der S. entsteht aus Zucker eine der Stärke äußerst nahestehende Substanz. Sie wird durch J intensiv reinblau, welche Färbung beim Erwärmen verschwindet; durch Diastase aus Malz oder Speichel wird die Substanz abgebaut, so daß die Rk. mit J unterbleibt; durch KOH kann man in günstigen Fällen u. Mk. intensive Quellung feststellen. Diese „Pilzstärke“ findet sich in der Nährflüssigkeit gel. und kann daraus weder durch Filtrieren, noch durch Zentrifugieren beseitigt werden; sie findet sich ferner an den Wänden der Pilzzellen, von außen als kristallinische (?) Inkrustation niedergeschlagen, auch in und an den Mycelien. Aus der filtrierten Nährlg. läßt sie sich durch A. in großem Überschuß niederschlagen. Der Aufbau erfolgt aus *Dextrose*, *Lävulose* und *Saccharose*, zum Teil (im Mycel) auch noch aus *Dextrin*; aus *Galaktose*, *Milchzucker*, *Maltose*, *Tannin* und *Glycerin* wurde die Stärke bisher nicht aufgebaut. Die gebildeten Mengen blieben bisher auch bei den erstgenannten Zuckern sehr gering, so daß eine Analyse nicht vorgenommen werden konnte. Eine besondere Wirkung des naszierenden Zustandes für die Einwirkung der Säure ist nicht anzunehmen, denn auch fertige  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  oder Weinsäure vermag in beimpfter Bierwürze die B. durch die Schimmelpilze herbeizuführen. Das maßgebende dürfte ein *Enzym* sein, das in Ggw. von SS. aufbauend wirkt. (Biochem. Ztschr. 78. 308 bis 312. 20/1. 1917. [22/11. 1916.] Chem. Lab. der Akademie Weihenstephan.)

SPIEGEL.

## Medizinische Chemie.

**Wichura**, *Vaccineurin zur Heilung von Neuralgien und Nervenzündungen, insbesondere bei intravenöser Anwendung.* Vaccineurin (Hersteller: Sächsische Serumwerke, Dresden) besteht aus einer Mischung von Autolysaten des Bacillus prodigiosus u. des Staphylococcus, die unter bestimmten Bedingungen hergestellt wird. Das Vaccineurin vermochte neuralgische u. neuritische Schmerzen in fast allen behandelten Fällen zu heilen, bezw. erheblich zu lindern. Schädigungen wurden auch bei höheren Dosen nie beobachtet. Vf. empfiehlt besonders die intravenöse Anwendung. (Münch. med. Wchschr. 64. 78—80. 16/1. Aus d. Nervenstation d. Res.-Lazarets Bad Münster a. Stein.) BORINSKI.

**Steinberg**, *Über die Behandlung des Diabetes insipidus.* (Vgl. BAB, S. 254.) Ein mittelschwerer Fall von Diabetes insipidus wurde innerhalb von 2 Monaten mit 6 Injektionen von „Hypophysin Höchst“ so beeinflußt, daß die Diurese eine normale wurde, und die Begleiterscheinungen zum Teil schwanden. (Münch. med. Wchschr. 64. 112. 23/1. Marienkrankenhaus Trier.) BORINSKI.

**Karl Silatschek und Karl Falta**, *Über Neosalvarsan- und intravenöse Chininbehandlung der chronischen Malaria.* Bei chronischer Malaria tertiana ist die Behandlung mit Neosalvarsan nur von geringem Erfolg begleitet. Intravenöse Chininjektionen von 0,5 g, bezw. bei Rückfällen von 1,0 g Chininum bimuriaticum sind den Neosalvarsaninjektionen vorzuziehen. Nach beiden Behandlungsmethoden wird eine prophylaktische intervalläre innerliche Chinintherapie auf die Dauer von mehreren Monaten empfohlen. (Münch. med. Wchschr. 64. 93—94. Aus dem K. K. Spital Knittelfeld.) BORINSKI.

**Bernhard Aschner**, *Hypophyse und Diabetes insipidus.* Die Forschung, welche sich mit den Beziehungen zwischen Hypophyse und Diabetes insipidus befaßt, ist auf einem toten Punkt angelangt. Der Widerspruch, daß das Pituitrin normalerweise diuretisch wirken, beim Diabetes insipidus aber das Gegenteil, nämlich Herabsetzung der Wasserausscheidung herbeiführen soll, ist noch von keiner Seite geklärt. Vf. führt eigene Beobachtungen an, auf Grund deren eine Klärung der Frage möglich erscheint. (Münch. med. Wchschr. 64. 81. 16/1. Halle a. S.) BORINSKI.

**Ludwig Kenéz**, *Mit Fibrolysin behandelter und geheilter Fall multipler Neurofibrome.* Das multiple Neurofibrom galt bisher in therapeutischer Hinsicht als unzugänglich. Durch subcutane Injektion von Fibrolysin (MERCK) wurde in einem Fall ein sehr günstiger Erfolg erzielt. (Dtsch. med. Wchschr. 43. 78. 18/1. Aus der Spezialheilanstalt des Kgl. ung. Invalidenamtes in Rózsáhegy.) BORINSKI.

**Gisa Kaminer und Otto Morgenstern**, *Über Beziehungen zwischen Thymus und Carcinom.* (Vgl. KAMINER, Wien. klin. Wchschr. 29. 377; C. 1916. I. 1080.) Die Ergebnisse der mitgeteilten Unterss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Bei den Extrakten von Thymus läßt sich das Zerstörungsvermögen gegen Carcinomzellen durch die FREUND-KAMINERSchen Rk. in wesentlich höheren Verdünnungsgraden nachweisen als beim Serum und bei Extrakten anderer Organe. Beim Kaninchen läßt sich das ursprünglich geringe Zerstörungsvermögen des Blutserums gegen Carcinomzellen durch subcutane Injektion von Kalbsthymus stark erhöhen. Beim jungen Hunde sinkt das ursprünglich hohe Zerstörungsvermögen des Blutserums durch Exstirpation des Thymus unter die mit der FREUND-KAMINERSchen

Rk. noch nachweisbare Grenze. Bei Individuen mit Thymuspersistenz besitzt das Blutserum ein höheres Zerstörungsvermögen gegen Carcinomzellen als das Blutserum normaler Gleichalteriger. In ca. 90% jener Fälle, bei denen das Blutserum ein Zerstörungsvermögen gegen Carcinomzellen besitzt, läßt sich bei Thymus ein die übrigen Organe übertreffendes Zerstörungsvermögen nachweisen. Beim Carcinomatösen, dessen Serum Krebszellen nicht zerstört, besitzt auch die Thymus kein nachweisbares Zerstörungsvermögen. Es besteht somit ein ursächlicher Zusammenhang zwischen dem die Krebszellen zerstörenden Prinzip der Thymusdrüse und dem die gleiche Zerstörung ausübenden Prinzip des Blutserums. (Wien. klin. Wchschr. 30. 41—45. 11/1. Aus dem chem. Inst. d. K. K. Krankenanstalt RUDOLF-Stiftung.) BORINSKI.

Lydia Rabinowitsch, *Über die Bedeutung der Rinderbacillen für den Menschen.* Unter 20 ausgesuchten Tuberkulosefällen fanden sich 10 mal = 50% Rinderbacillen. Der Prozentsatz erhöht sich bei der Berechnung der Fälle kindlicher Abdominaltuberkulosen auf 70%. Bei der Bekämpfung der Tuberkulose als Volkskrankheit muß daher der Infektion durch Milch und Milchprod. eine größere Beachtung geschenkt werden. (Berl. klin. Wchschr. 54. 77—79. 22/7.) BORINSKI.

Josef Kudrnáč, *Zur Therapie der Pneumokokkeninfektion des Auges (Pneumokokkenkonjunktivitis) durch Optochin.* Vf. berichtet über gute Heilerfolge mit Optochin bei Pneumokokkenkonjunktivitis. Die Anwendung erfolgte durch täglich dreimaliges Einträufeln einer 2%ig. Lsg. von Optochin hydrochlor. (Dtsch. med. Wchschr. 43. 73—74. 18/1. Aus dem Krankenhaus Horvitz [Böhmen].) BORINSKI.

Adolf Jolles, *Über Indigocarmin zum Zwecke der funktionellen Nierenprüfung.* Nach der Einspritzung einer Indigocarminlsg. zum Zwecke der funktionellen Nierenprüfung traten bei dem Kranken starke Beschwerden auf. Eine Unters. der genannten Lsg. ergab, daß sie 1,34% freie  $H_2SO_4$  enthält. (Pharm. Zentralhalle 57. 847—48. 28/12. 1916. Wien.) DÜSTERBEHN.

## Pharmazeutische Chemie.

Hans Braun, *Beiträge zur Geschichte des Lanolins.* Nach den Ausführungen des Vfs. hat Dr. OTTO BRAUN, Sohn des Apothekers JULIUS WILHELM BRAUN in Melsungen, zuerst fast reinweißes Wollfett dargestellt und dem Prod. den Namen Lanolin gegeben, während LIEBREICH das Verdienst zukommt, das Mittel als Salbengrundlage in die Medizin eingeführt zu haben. (Pharmaz. Ztg. 62. 14. 6/1.) DÜSTERBEHN.

P. Bohrisch, *Die Kultivierung der Arzneipflanzen.* Ein Hinweis auf die Notwendigkeit, die Arzneipflanzenkultur in Deutschland zu fördern. (Apoth.-Ztg. 31. 632—35. 13/12. 642—44. 30/12. 1916. Dresden.) DÜSTERBEHN.

René Guyot, *Chromogene Mikroben der Orangeblütenwässer. Morphologie, Nährböden.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 13. 37; C. 1916. II. 74.) Die für die Entw. der Mikrobe günstigste Temp. liegt bei etwa 20°, bei 55—60° wird die Mikrobe vernichtet. Die Mikrobe bildet im Gegensatz zum Bacillus chlororaphis von LASEUR auf künstlichen Nährböden keine grünen Krystalle. Die Tatsache, daß die neue Mikrobe auf den künstlichen Nährböden den grünen Farbstoff nicht oder nur in geringem Maße erzeugt, erklärt Vf. mit der Annahme, daß sich die Mikrobe im Orangenblütenwasser im Zustande von Unterernährung befindet u. daher gezwungen

ist, sich durch die B. des grünen Farbstoffs vor den violetten und ultravioletten, stark oxydierend wirkenden Lichtstrahlen zu schützen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 15. 12—19. 1/1.) DÜSTERBEHN.

**R. Wasicky**, *Folia Sennae „Palthe“*. Die Unters. der als Senna indica „Palthe“ angebotenen Droge ergab, daß dieselbe aus den Fiederblättern der in Indien vorkommenden Cassia auriculata L. besteht, keine Anthrachinonderivate enthält und frei von jeder abführenden Wrkg. ist. Die Droge kommt daher als Sennaersatz nicht in Frage. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 54. 409—10. 16/12. 1916. Wien. Pharmakogn. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**F. Curschmann**, *Zur Frage des Ersatzes ausländischer Öle in Heilmitteln*. Peruol, ein schon in Friedenszeiten empfohlener Ersatz für Perubalsam, stellt eine Lsg. von Peruscabin (Benzylum benzoicum) in Ricinusöl dar. An Stelle des letzteren ist, ohne die Wrkg. des Präparates zu beeinträchtigen, Vaselineöl verwandt worden. Mit gleich gutem Erfolg konnte im Resorbin das Mandelöl durch Vaselineöl ersetzt werden. (Dtsch. med. Wochenschr. 43. 110—11. 25/1. Wolfen.) BORINSKI.

**J. Messner**, *Vierteljahrsbericht über neue Arzneimittel*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 29. 257; C. 1916. II. 683.) Von den im vorliegenden Bericht besprochenen neuen Arzneimitteln sind folgende im C. noch nicht a. a. O. genannt. — *Emetinwismutjodid*, in dem wahrscheinlich eine durch Fällen einer Emetinsalzlsg. durch Wismutjodidjodkalium erhaltene Verb. vorliegt, wird gegen Amöbendysenterie gebraucht. — Der Essigsäureester des m-Kresols wird von C. BARNERT unter dem Namen *Cresatin* für die Behandlung der Augenblennorrhöe in Vorschlag gebracht. — *Diafor* ist der Name für Harnstoffacetylsalicylat, das als Sedativum, Antipyreticum und Antirheumaticum Verwendung finden soll. — *Atoxicocain* ist identisch mit Novocain. — *Alopon* ist ein Ersatzmittel des Pantopons. — *Ferrivin*, das tri-p-aminobenzolsulfosaure Eisenoxyd, soll nach MC DONAGH ähnlich wie Salvarsan wirken, namentlich auf die erste Phase der Syphilis. — *Argein*, ein in W. l., 8% Ag enthaltendes kolloidales Silberprotein. *Kavol*, eine Lsg. von Kawaharz in Santelöl, und *Cystazol*, das mit Hexamethyltetraminnatriumbenzoat identisch ist, dürften englische Nachahmungen längst bekannter deutscher Spezialitäten sein. — *Fischol* ist ein Lebertransersatz, der aus phosphorhaltigen pflanzlichen u. tierischen Eiweißstoffen besteht, Phosphor, Jod und Kalk in organischer Bindung enthält und ein fast weißes Pulver von honigartigem Geschmack darstellt. — *Novatophan K* ist Phenylchinolincarbonsäuremethylester. — *Menstrualin* ist nach KAUFFMANN angeblich eine Kombination reiner Hefen ausgesuchter Stämme, deren Wirksamkeit zum Teil auf den lebenden Hefezellen selbst, zum Teil auf proteolytischen Enzymen beruht. Soll bei Dysmenorrhöe gute Dienste leisten. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 401—2. 14/11. 408—9. 21/11. 1916.) DÜSTERBEHN.

**Nirvanol**. (Vgl. S. 273.) Nachzutragen ist folgendes. Darst.: Durch Einw. von Halogenäthyl auf Phenylecyanacetamid erhält man Phenyläthylcyanacetamid, das mit Hypohalogeniten  $\gamma, \gamma$ -Phenyläthylhydantoin liefert. F. 199—200°, l. in 20 Tln. A., 200 Tln. Ä. von 20°, ll. in verd. Natronlauge; die h. gesättigte wss. Lsg. rötet Lackmuspapier schwach. — Identitätsrkk.: Wird 0,1 g Nirvanol mit 0,5 g Ätzkalk erhitzt, so färbt sich die M. unter Entw. von  $\text{NH}_3$  und Auftreten des Geruches nach Propiophenon violettrot. Eine Lsg. von 0,1 g Nirvanol in 2 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird durch 5 Tropfen  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. rot gefärbt. (Apoth.-Ztg. 32. 6—7. 3/1.)

DÜSTERBEHN.

**Joseph Khouri**, *Notiz über das in der Chirurgie verwendete jodhaltige Wasserstoffperoxyd*. Das jodhaltige  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ein Gemisch von 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}_2$  und 1 ccm einer

frisch bereiteten, 5%ig., alkoh. Jodlsg., zers. sich im diffusen Tageslicht bei gewöhnlicher Temp. weit rascher als reines  $H_2O_2$ , von gleicher Stärke. So hatte ein solches Gemisch nach 260 Tagen seinen gesamten aktiven O, reines  $H_2O_2$ , erst etwa  $\frac{1}{3}$  desselben verloren. Es ist daher notwendig, das jodhaltige  $H_2O_2$ , stets vor dem Gebrauch frisch zu bereiten. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 14. 356—59. 16/12. 1916. Alexandrien.) DÜSTERBEHN.

Frederick Penfold, *Liquor Bismuthi et Ammonii Citratis B. P.* Die Vorschrift der britischen Pharmakopöe liefert ein trübe l. Präparat. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von W. DUNCAN schlägt Vf. vor, die Wassermenge bei der Umsetzung zu erhöhen u. wie folgt zu verfahren. Man mische die pulverisierte Citronensäure mit dem Wismutoxynitrat u. 80 ccm W., lasse das Gemisch 2 Stdn. stehen, bis eine Probe in Ammoniakfl. völlig l. ist. Hierauf sammle man den Nd. auf einem Filter, wasche ihn mit 1000 ccm W. in kleinen Portionen aus, löse den Filtrerrückstand in 90 ccm Ammoniakfl. und fülle die Lsg. mit W. auf 1000 ccm auf. Durch die Vergrößerung der Wassermenge in dem obigen Ansatz wird eine vollständige Umwandlung des Bi in Citrat bewirkt. Die Ggw. von Nitrat verhindert eine klare Löslichkeit des Prod. (Pharmaceutical Journ. [4] 97. 567. 16/12. 1916.) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

P. Berberich, *Über Justierung schlecht reflektierender Krystalle.* Das Verf., welches auch bei goniometrischer Messung von Laboratoriumsprod. verwendbar ist, besteht hauptsächlich darin, zunächst den teilweise hochpolierten, mit allseitig neigbarem Kopf versehenen Stiel des Krystallträgers zu justieren; dieser kann dann samt Krystall auch für mikroskopische Betrachtung rasch senkrecht zur Tubusachse in einem neukonstruierten, dem Objektisch aufzusetzenden Drehapp. befestigt werden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1917. 1—4. Freiberg i. Sa.) ETZOLD.

F. Rinne, *Zur Leptonenkunde als Feinbaulehre der Stoffe.* Gibt ähnlich wie frühere Arbeiten einen zusammenfassenden Hinweis auf die Methoden röntgenogrammetrischer Forschung und auf die Unterschiede hinsichtlich Anordnung und Bewegungsfreiheit der Baugruppen in Gasen, Fl., fl. u. festen Krystallen, das sind Zustandsformen einer stetigen Reihe der Materie. Besonders betont werden die steigende Gewinnung absoluter Maßzahlen bzgl. der Feinbauelemente, die Baugruppenaufteilung und der Wachstumsvorgang bei Krystallen. (Die Naturwissenschaften 5. 49—56. Leipzig.) ETZOLD.

T. L. Walker, *Hopeit von der H. B.-Mine bei Salmo, Britisch Kolumbia.* Auf genannter Grube finden sich zusammen mit Zinkspat, Kieselzink, Zinkblüte, den Zinkphosphaten Spencerit und Hibbenit und mit Cerussit sehr vereinzelte, meist unter 3 mm messende Kryställchen des seltenen wasserhaltigen Zinkphosphats Hopeit (bisher nur von Aachen u. aus Rhodesia bekannt). Sie sitzen in Höhlungen von Stalaktiten, deren Kern aus Spencerit, und deren Rinde aus Kieselzink besteht, zwischen diesen beiden Schichten. Sulfide kommen auf der Grube bis zur 300-Fuß-sole hinab nicht vor. Winkelmessungen u. Projektion bilden den Schluß. (Journ. of the Washington Acad. of Sciences 6. 685—88.) ETZOLD.

F. E. Suess, *Können die Tektite als Kunstprodukte gedeutet werden?* Gegen solche Deutung (Suess, Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 50. 193—382; C. 1901. I.

591) sprechen 1. die Verbreitung über bestimmte, große, räumlich weit voneinander getrennte Gebiete, welche in keiner Beziehung zu irgendwelchen ethnographischen oder kulturgeographischen Bezirken älterer oder neuerer Zeit stehen; 2. die Lagerung in Schottern (keine Häufung an alten Kulturstätten), die älter sind, als der Mensch in Mitteleuropa (Moldavite) oder als die primitivste menschliche Kultur (Australite); 3. die Gestalt, die in ihrer Mannigfaltigkeit keine Beziehung zu einem bestimmten Zwecke zeigt, sich aber (besonders bei den Australiten) als Rotationsform ergibt; 4. physikalische Eigenschaften, vor allem der hohe Schmelzpunkt ( $1400^{\circ}$  für Moldavite) und die vollkommene Reinheit der M., die beide technisch hoch entwickelte Verff. voraussetzen; 5. die chemische Zus., abweichend von allem künstlichen Glas, aber im allgemeinen gleich derjenigen saurer Eruptivgesteine ( $\text{SiO}_2$  bei Australiten 69,80—77,72, bei Billitoniten 70,92—73,14, bei Moldaviten 77,69—82,28, bei Queens-toniten 88,76—89,81%), doch mit mehr Fe u. MgO als in gleich sauren irischen Magmen, und mit einem in diesen gleichfalls nie vorhandenem Überwiegen von  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$  über  $\text{Na}_2\text{O}$ . (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1916. 569—78. Wien.)

ETZOLD.

Harold Jeffreys, *Die Zusammendrückung der Erdkruste beim Abkühlen*. Die vorwiegend geologisches Interesse bietende Arbeit enthält u. a. eine theoretische Unters. der Wrkg. einer gleichförmigen Verteilung radioaktiver Substanz in einer Horizontalschicht auf die Temp. im Erdinnern. (Philos. Magazine [6] 32. 575—91. Dezember 1916.)

BUGGE.

V. Rodt, *Aufklärungen zur Eisentrisulfidfrage und zur Entstehung des amorphen Eisenbisulfids*. Vf. beschäftigte sich mit der Frage nach dem *Herkommen des Pyrits im Boden*.  $\text{FeS}_2$  findet sich in solchen Böden nicht in Form von Krystallen, sondern als äußerst feiner, schwarzer, amorpher Stoff. Bei Einw. von  $\text{H}_2\text{S}$  auf feuchtes oder in W. aufgeschwemmtes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bildet sich *Eisentrisulfid*,  $\text{Fe}_3\text{S}_3$ ; dieses ist im feuchten Zustand sehr unbeständig. Es lagert sich in feuchtem Zustande bei Luftausschluß, oder bei Ggw. von überschüssigem  $\text{H}_2\text{S}$  aufbewahrt, nach einer Woche fast vollständig in  $\text{FeS}_2$  und  $\text{FeS}$  um. Das Umlagerungsprod. ist daher in  $\text{HCl}$  nur zum Teil l., und der Rückstand hat die Zus. des  $\text{FeS}_2$  ( $\text{Fe}_2\text{S}_3$  ist in ganz verd. k.  $\text{HCl}$  sll.). Bei  $60^{\circ}$  ist die Umlagerung nach wenigen Stdn. fast vollständig. Im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, ist dagegen das Eisentrisulfid recht luftbeständig. Die Umlagerung des Trisulfids tritt nicht ein, wenn in der Fl. auch nur die geringste Alkalität vorhanden ist, selbst Mg- u. Ca-Carbonat behindern die Umlagerung;  $\text{CO}_2$  ist dagegen ohne Einfluß. Wird das schwarze  $\text{Fe}_3\text{S}_3$  in feuchtem Zustand und in Abwesenheit alkal. Stoffe der Luft ausgesetzt, so färbt es sich nach einiger Zeit gelb. Dies beruht auf einer Ausscheidung von S und der B. eines hellgelben, wasserhaltigen *Eisenoxyds*; dieses unterscheidet sich vom gewöhnlichen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dadurch, daß es beim Trocknen nicht zusammenbackt, sondern ein gelbes Pulver gibt, das weniger W. enthält, als dem Eisenoxydhydrat zukommt, und daß bei ihm der Wassergehalt beim Trocknen eine konstante Größe erreicht. B. von  $\text{FeSO}_4$  tritt bei dieser Einw. von Luft auf  $\text{Fe}_3\text{S}_3$  nur in sehr geringem Maße ein. Die Angabe von ALLEN (Ztschr. f. anorg. Ch. 76. 215; C. 1912. I. 1973), es verbleibe nach der Behandlung des Einwirkungsprod. von  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S FeS}$ , woraus er schloß, daß das ursprüngliche Prod. ein Gemisch von  $\text{FeS}$  u. S wäre, ist unrichtig. Schwefelalkali ist übrigens nicht ohne Einw. auf  $\text{Fe}_3\text{S}_3$  u. bildet mit ihm stark dissoziierte Sulfosalze, wie  $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_3\text{S}_3$ . Die Angabe von FELD (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 99; C. 1911. I. 969), daß sich beim Kochen von gefällttem  $\text{FeS}$  mit Schwefelblumen in wss. Aufschlammung  $\text{FeS}_2$  bildet, kann Vf. bestätigen. Schon bei Zimmertemp. (bei Luftabschluß) findet die Rk. statt. Ein feines Pulver von gewöhnlichem Stangenschwefelisen geht in der



Kochhitze mit gepulverten S-Krystallen in wss. Suspension ebenfalls in  $\text{FeS}_2$  über. Versetzt man eine kochende  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. langsam mit  $\text{Na}_2\text{S}_2$ -Lsg., so fällt das Fe quantitativ als *Eisenbisulfid* aus. Ein Überschuß an Polysulfid verhindert die weitere  $\text{FeS}_2$ -B. vollständig. Die Beobachtungen BISCHOFs über die B. von  $\text{FeS}_2$  in der Natur stehen mit der Tatsache, daß das Endprod. der Einw. von  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bei Abwesenheit alkal. Stoffe  $\text{FeS}_2$  ist, in vollem Einklang. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 422—23. 12/12. [10/11.] 1916.) SCHÖNFELD.

## Analytische Chemie.

Niels Bjerrum, *Die moderne Auffassung der sauren und basischen Reaktion und ihre Anwendung in der Analyse*. Es wird zusammenfassend berichtet über die neueren Anschauungen von der sauren und basischen Rk., ferner, wie man die Rk. einer Lsg. durch Einführung des H-Exponenten rationell angeben, u. wie man die Rk. in Lsgg. von SS., Basen u. Salzen berechnen kann, wenn man die Stärke der SS. u. Basen kennt, sowie, wie man Lsgg. von bestimmter Rk. darstellt (Puffergemische). Weiter wird die Theorie der Farbstoffindikatoren entwickelt u. gezeigt, wie die Fehler bei einer acidimetrischen oder alkalimetrischen Titrierung von der Stärke der S. oder Base u. von den Eigenschaften des Indicators abhängen. (Ztschr. f. anal. Ch. 56. 13—28.) RÜHLE.

L. Smith, *Studien über die Verwendbarkeit von Diphenylamin und Diphenylbenzidin zu colorimetrischen Bestimmungen*. Vf. hat das Verf. von TILLMANS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 401; C. 1911. II. 1709) nachgeprüft u. dabei eine Fehlerquelle festgestellt. Es hat sich nämlich gefunden, daß das Schütteln der wss. Lsg. mit dem Reagens von durchgreifender Bedeutung für die Farbstärke ist, und zwar in der Weise, daß die Farbe um so schwächer wird, je mehr man die Probe schüttelt. Die richtige Behandlung einer Probe geschieht demnach derart, daß man nach dem Zufließen der Probelsg. zum Reagens (oder umgekehrt), das stets gleichmäßig zu geschehen hat, einen geeigneten Rührer ein paarmal ab- und aufwärts führt, und zwar in jedem Röhrchen in gleicher Weise. Dann läßt man  $\frac{3}{4}$ —1 Stde. stehen, kann, wenn nötig, mehrmals rühren und vergleicht. In dieser Ausführung ist die *Diphenylaminrk.* für colorimetrische Zwecke völlig brauchbar und liefert genaue Ergebnisse. Als Ursache für diese Erscheinung wird die B. eines flüchtigen Stoffes bei der Oxydation des Diphenylamins unter gewissen Umständen wahrscheinlich gemacht. Diese B. ist an die Ggw. von HCl gebunden. Die Haltbarkeit der Farbe der Rk. ist bei niedriger Temp. am größten, die Stärke der Farbe scheint für denselben Gehalt bei Zimmertemp. am größten zu sein. Weiter wird noch die Zus. einiger Reagenzien von verschiedener Empfindlichkeit angegeben. Die Eigenschaften des *Diphenylbenzidins* als Reagens auf  $\text{HNO}_3$  sind denen des Diphenylamins entsprechend. Die Empfindlichkeit war bei der vom Vf. angegebenen Art der Ausführung etwa die doppelte oder etwas größer im Vergleich zum Diphenylamin. (Ztschr. f. anal. Ch. 56. 28—42. Alnarp zu Åkarp. Zentralanst. d. Vers.-Wes., Abt. f. Milchwirtschaft.) RÜHLE.

Fonzes-Diacon, *Der sublimierte Schwefel und seine Verfälschung*. Eine Verfälschung des sublimierten Schwefels mit gemahlenem Stangenschwefel läßt sich durch eine Best. des in  $\text{CS}_2$  Unl., der sogen. Graupeln (R), d. h. der vom Sieb Nr. 100 zurückgehaltenen Anteile, und der sogen. Blumen (R'), d. h. der vom Sieb Nr. 240 zurückgehaltenen Anteile, nachweisen. Das Verhältnis R/R' muß kleiner als 1 sein. Der in  $\text{CS}_2$  völlig l, fein pulverisierte Stangenschwefel passiert das

Sieb Nr. 100, wird aber vom Sieb Nr. 240 zurückgehalten. — Der Gehalt des sublimierten S an Unl. steigt mit dem Feinheitsgrade des ersteren. Eine gut geleitete Sublimation liefert einen sublimierten S mit einem Gehalt an Unl. bis zu 33%, der bei schlecht geleiteter Sublimation, d. h. bei mangelhafter Abkühlung der Kammer, auf 12% fallen kann. Die Rückbildung des unl. S durch längeres Lagern des sublimierten S ist nur eine geringe, während sie unter dem Einfluß der Hitze, z. B. infolge schlecht geleiteter Sublimation (s. o.) sehr beträchtlich sein kann. Das Verhältnis R/R' wird aber durch eine schlecht geleitete Sublimation nicht beeinflusst. (Ann. des Falsifications 9. 333—39. Okt. 1916.)

DÜSTERBEHN.

**Theodor v. Csorba**, *Über die Vereinfachung der quantitativen Bestimmung der in dem Mageninhalt enthaltenen freien Salzsäure*. Zur Best. der freien HCl im Magensaft wird am häufigsten die von RIEGEL angegebene Tüpfelmethode verwendet. Da diese mit einem Fehler bedingendem Materialverlust verbunden ist, so schlägt Vf. folgende Arbeitsweise vor: In eine bestimmte Menge des Magensaftfiltrates wird ein ca. 3 mm breiter und 15 mm langer Streifen Kongorotpapier geworfen und darauf so lange  $\frac{1}{10}$ -n. NaOH hinzugefügt, bis derselbe bei durchscheinendem Licht blaßrosa wird — mit kaum wahrnehmbarer veilchenblauer Nuance. Oder der Papierstreifen wird an den Glasrand gehoben; bei auffallendem Licht zeigt eine schwach ziegelrote Farbe die Vollendung der Neutralisation an. (Wien. klin. Wchschr. 30. 48. 11/1. Aus der inneren Abt. des Kriegslazarets des Landesvereins der Nationalen Arbeitspartei in Budapest.)

BORINSKI.

**H. Kinder**, *Wiedergewinnung des Ammoniummolybdats aus den Filtraten der Phosphorsäurebestimmung*. Einfacher als das von FRIEDRICH (Chem.-Ztg. 40. 560. 718; C. 1916. II. 601. 772) gegebene Verfahren zur Aufbereitung molybdänhaltiger Flüssigkeiten ist das folgende: Man fällt die Molybdänsäure aus den salpetersauren Filtraten mit Natriumphosphatlg. (oder verbrauchter Phosphorsäure aus Trockenröhren), dekantiert nach dem Absitzen (die Fl. gibt mit Kalkmilch neutralisiert wertvollen Stickstoffdünger) und wäscht mit W., dem 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1 l zugesetzt, bis eine Probe des Nd., in verd. NH<sub>3</sub> gel., keinen wesentlichen Nd. von Ferriphosphat zeigt. Der getrocknete gelbe Nd. läßt sich ohne weiteres wieder für Molybdänlg. verwenden, indem man 325 g in 1100 cem NH<sub>3</sub> (0,96) löst, die Lsg. mit 100 cem einer Lsg., die 30 g krystallisiertes MgCl<sub>2</sub> und 30 g NH<sub>4</sub>Cl enthält, versetzt und 420 cem des Filtrats in 1200 cem HNO<sub>3</sub> (1,2) einträgt. Den Mg-Nd. kann man mit aufzubereitenden Molybdänlgg. vereinigen. — Ähnlich lassen sich auch die blauen Molybdänrückstände von der gewichtsanalytischen Phosphorsäurebest. verwerten (Lösen in w. konz. NH<sub>3</sub>, Ansäuern mit HNO<sub>3</sub> oder sauren Molybdänlgg., Fällen mit Natriumphosphat usw.). (Stahl u. Eisen 36. 1094. 9/11. 1916.)

GROSCHUFF.

**L. J. Curtman und P. Daschavsky**, *Eine Untersuchung über die Silberarsenatprobe auf Arsen*. Mit reinen Lsgg. von Arsenat läßt sich der Nachweis des Arsens durch Fällung mit Silbernitrat in neutraler Lsg. mit einer Genauigkeit bis zu 0,02 mg As ausführen. Ammoniumnitrat, das im allgemeinen bei Ausführung dieser Probe gebildet wird, ist ohne Einfluß auf den Nachweis von 0,2 mg As als Natriumarsenat. Zur Ausführung der Probe im Lauf der systematischen Analyse verfährt man wie folgt: Die Lsg. (etwa 20 cem) wird mit NH<sub>4</sub>OH neutralisiert, mit 2,5 cem konz. HCl versetzt, zum Kochen erhitzt und mit H<sub>2</sub>S behandelt; das Vol. wird auf 100 cem gebracht und zur Vervollständigung der Fällung erneut mit H<sub>2</sub>S behandelt. Der Nd. wird abfiltriert, in ein Becherglas gebracht, 5 Minuten mit 10 cem konz. HCl erhitzt, verd. und filtriert. Der Rückstand wird nach dem Auswaschen mit h. W. zusammen mit dem Filter in einen Tiegel gebracht, mit

2 ccm konz.  $\text{HNO}_3$  gekocht, bis keine Stickoxyde mehr entweichen, verd. und filtriert. Nach 5maligem Auswaschen des Rückstandes werden Filtrat und Waschwasser auf 2 ccm eingedampft und im Probirröhrchen mit  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. (2 ccm einer Lsg. von 100 mg Ag-Gehalt) versetzt. Nach Zugabe von einem Tropfen einer 1%ig. Phenolphthaleinlsg. wird mit verd.  $\text{NH}_4\text{OH}$  alkal. und mit 5%ig. Essigsäure gerade sauer gemacht. Bei Einhaltung dieser Vorschrift können im systematischen Analysengang noch 0,5 mg As nachgewiesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1280—82. Juli [18/2.] 1916. New York, N. J. Coll. of the City of New York, Lab. of qual. Analysis.)

BUGGE.

L. Vuafart, *Das Arsen im Bier, in der Glucose und den Sulfiten*. In Nord- und Ostfrankreich ist in der letzten Zeit arsenhaltiges Bier beobachtet worden. Es wurden As-Mengen bis zu  $\frac{1}{2}$ , in einem Falle sogar bis zu 2 mg pro l festgestellt. Dieser Arsengehalt kann aus dem Malz, der Glucose oder den als Antisepticum benutzten Sulfiten stammen. Vf. schlägt vor, einen Arsengehalt pro l Bier bis zu  $\frac{1}{100}$  mg, pro 100 g Glucose bis zu  $\frac{2}{10}$  mg, pro 100 g Sulfit bis zu 1—2 mg als zulässig zu erklären. Der Nachweis des As in diesen Prodd. kann mit Hilfe der BOUGAULTSchen Rk. u. des Sublimatpapiers leicht erbracht werden, wobei man Vergleichsanalysen mit einem Material ausführt, welches die oben angegebenen zulässigen Arsenmengen enthält. — Bei der Unters. des Bieres wird vorgeschlagen, das As in einem Ammoniummagnesiumphosphatniederschlag anzusammeln und diesen dann der weiteren Prüfung zu unterwerfen. Man versetzt 1 l Bier mit 4—5 Tropfen Brom, schüttelt bis zur Lsg., läßt mindestens 6 Stdn. in verschlossenem Kolben stehen, gibt dann 20 ccm 20%ig.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg., 3 ccm gesättigter Natriumphosphatlsg., einen Überschuß an  $\text{MgCl}_2$  und 200 ccm Ammoniakflüssigkeit zu und schüttelt kräftig durch. Am nächsten Tage bringt man den Nd. auf ein Filter, dampft ihn zusammen mit 20 ccm 25%ig.  $\text{HNO}_3$  u. 6 ccm 40%ig. Magnesiumnitratlsg. in einer Pt-Schale zur Trockne und glüht den Rückstand. Den Glührückstand nimmt man in 20 ccm des BOUGAULTSchen Reagenses auf, filtriert, wenn nötig, durch Glaswolle u. erhitzt die Lsg. in einem Reagensglase 10 Minuten im sd. Wasserbade. Man kann auch das As zuvor als Sulfid fällen. (Ann. des Falsifications 9. 272—78. Aug.-Sept. 1916.)

DÜSTERBEHN.

C. F. Muttelet, *Bestimmung des Arsens in den Bieren und Glucosen*. Es wird empfohlen, zur Best. des As im Bier und in der Glucose diese Prodd. durch Salpeterschwefelsäure unter Zusatz einer geringen Menge von  $\text{KMnO}_4$  nach dem Vorschlage von DENIGÈS zu oxydieren und die Oxydationsprodd., die völlig nitritfrei sein müssen, im MARSHSchen App. einer quantitativen Best. zu unterwerfen, falls die BOUGAULTSche Probe nicht ergibt, daß kein As oder nur unterhalb der zulässigen Grenze liegende Mengen dieses Elementes vorhanden sind. Zur Unters. des Bieres verwende man 200 ccm, zur Unters. der Glucose eine Durchschnittsprobe von 10 g. Die an einer Reihe von Glucoseproben ausgeführten As-Bestst. ergaben, daß ein Teil der Glucose einen As-Gehalt von 75—400 mg, ein anderer Teil einen solchen von 0—30 mg pro kg zeigte. (Ann. des Falsifications 9. 326—30. Okt. 1916.)

DÜSTERBEHN.

F. Emich, *Mikrochemischer Nachweis von Kohlenstoff und Schwefel im „ausgezogenen Röhrchen“*. I. Nachweis des Kohlenstoffs. Er geschieht durch Verbrennen, wie bei der Elementaranalyse u. Nachweis der entstandenen  $\text{CO}_2$  mittels Kalkwassers im Capillarröhrchen (vgl. Vf., Ztschr. f. anal. Ch. 54. 489; C. 1916. I. 41 und: Die Naturwissenschaften 4. 625; C. 1916. II. 1069). Das Verf. wird an Hand mehrerer Abbildungen eingehend beschrieben; es entzieht sich der Wiedergabe in einem kurzen Referate. Die Grenze der Empfindlichkeit des Verf. liegt

bei einigen Millionstel mg. — II. Nachweis des Schwefels. Er geschieht nach dem CARIUSSchen Verf. durch Erhitzen einer Spur der Substanz in einem zugeschmolzenen Quarzröhrchen von 1,5—2 mm lichter Weite und 2—4 cm Länge mit  $\text{HNO}_3$  und Nachweis der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{BaCl}_2$ . Die Grenze der Empfindlichkeit des Verf. liegt bei 0,05  $\gamma$  (1  $\gamma = 0,001$  mg). Dies Verf. eignet sich auch zum Nachweise des P. (Ztschr. f. anal. Ch. 56. 1—13. Graz. Lab. f. allgem. Chemie a. d. K. K. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

William Blum, *Die Bestimmung des Aluminiums als Oxyd.* (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1282—97. Juli [10/5.] 1916. Washington, D. C. Bureau of Standards. — C. 1916. II. 692.) BUGGE.

Koch, *Die Bestimmung von Chrom im Ferrochrom.* (Vgl. HERWIG, Stahl u. Eisen 36. 646; C. 1916. II. 693.) Vf. kontrolliert bei der Best. hochprozentiger Ferrochrome den Permanganattiter stets mit  $\frac{1}{10}$ -n. Kaliumbichromat und hat mit dem Titer, der sich aus dem Eisenfaktor 0,3109 ergibt, bisher keine Abweichungen gefunden. (Stahl u. Eisen 36. 1093. 9/11. [Juli] 1916. Bochum.) GROSCHUFF.

G. Schumacher, *Die Bestimmung von Chrom in Ferrochrom.* (Vgl. HERWIG, Stahl u. Eisen 36. 646; C. 1916. II. 693; sowie vorst. Ref.) Bei der Chrombest. nach PHILIPS (Stahl u. Eisen 27. 1164; C. 1907. II. 945) erhielt Vf. gleichfalls zu geringe Werte für den Chromtiter nach der üblichen Berechnung. Die Abweichung war noch größer als bei HERWIG. (Stahl u. Eisen 36. 1093—94. 9/11. [August] 1916. Aachen-Rothe Erde.) GROSCHUFF.

E. Salkowski, *Über den Zinkgehalt von Pflaumenmus und den Nachweis desselben.* Es wurden in 2 in verzinkten Kesseln hergestellten Pflaumenmuseu der Zinkgehalt u. die Form, in der das Zink vorhanden war, bestimmt. Zu dem Zwecke wurde das Zink sowohl im wässrigen Auszuge des Muses, als im Muse unmittelbar bestimmt, nach Oxydation der organischen Substanz mit  $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$  oder Salpeterschwefelsäure. Die Auszüge ergaben 0,484 u. 0,264%  $\text{ZnO}$ , die Muse selbst entsprechend 0,9688 u. 0,4396%  $\text{ZnO}$ . In beiden Fällen ist also vermutlich dem Muse auch mechanisch abgelöstes  $\text{ZnO}$  beigemischt. Zur Best. des Zn empfiehlt Vf. unmittelbares Veraschen von 10 g Mus in einer Eisenschale, da die Zers. mit  $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$  oder mit  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  zu zeitraubend ist, und das Oxydieren durch Schmelzen mit Salpetergemisch auch Unannehmlichkeiten hat. Die Veraschung ist ohne Zweifel der bequemste Weg; Vf. bezweifelt auch kaum, daß es quantitativen Zwecken genüge. Bei Gelegenheit dieser Verss. wurde noch festgestellt, daß Sulfate auf die Löslichkeit von  $\text{Zn(OH)}_2$  in  $\text{NaOH}$  einen störenden Einfluß ausüben, Nitrate und Chloride in der angewendeten Konzentration nicht. Weiterhin weist Vf. noch darauf hin, daß von stark zinkhaltigem Material, wie den beiden Museu mit 1,78 u. 0,932%  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  im wss. Auszuge, eine dauernde Gesundheitsschädigung nicht zu befürchten ist, weil es Erbrechen erregt und damit von weiterem Genusse abhält. Weit gefährlicher ist schwach zinkhaltiges Pflaumenmus, weil es keine unmittelbaren Wrkkg. beim Genusse hervorruft, deshalb unbedenklich genossen wird u. damit chronische Vergiftung entstehen lassen kann, die nur schwer als solche zu erkennen ist. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 33. 1—6. 1/1. 1917. [2/11. 1916.] Berlin. Chem. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

S. Rothschild, *Bestimmung des Nickels bei Gegenwart von Zink und Eisen.* Vf. bespricht kurz das elektrolytische u. das Dimethylglyoximverf., als die beiden

als besonders vorteilhaft erkannten Verff. (Chem.-Ztg. 41. 29—30. 10/1. Frankfurt a. M.) RÜHLE.

**G. Meillère**, *Anwendung der Reaktionen des Mitreißens zur Charakterisierung und Bestimmung der in einem Komplex in Form von Spuren enthaltenen Körper.* — *Toxikologischer Nachweis des Bleis.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 14. 5; C. 1916. II. 597.) Spuren von Pb werden aus ihren Lsgg. durch Kupfersulfid oder Quecksilbersulfid quantitativ mit niedergezogen. Auf diese Weise kann man Pb in Trinkwässern, Mineralwässern, im Harn, in Wein u. Bier, in den Nahrungsmitteln und in toxikologischen Fällen nachweisen. Man versetzt die fragliche Fl. pro l mit 0,25 g eines bleifreien Kupfersalzes, gießt sie in das Gefäß, in welchem die Fällung mit  $H_2S$  vorgenommen werden soll, und spült den Kolben, in dem sich die Fl. befunden hat, pro l Fl. mit 10 ccm HCl nach. Man leitet in die vereinigten Fl.  $H_2S$  zuerst ohne Überschuß in der Kälte und ohne zu schütteln ein, verstärkt dann den Gasstrom unter Rühren bei gelinder Wärme und filtriert nach 24 Stdn. ab. Als Filter benutzt man zweckmäßig eine mit einem Asbestfaser- oder Filtrierpapierbrei überzogene Filterscheibe. Man wäscht den Nd. mit w. W. aus, löst ihn auf dem Filter mit einigen Tropfen w.  $HNO_3$ , wäscht an der Pumpe mit W. nach, dampft die Lsg. zur Trockne und erhitzt den Rückstand bis zur völligen Zers. des Kupfernitrats. Man verwandelt das Oxyd wieder in Nitrat und trennt Cu u. Pb in üblicher Weise durch Elektrolyse in Ggw. von höchstens 20% freier  $HNO_3$  unter Anwendung eines Stromes von 2 Volt und weniger als  $\frac{2}{10}$  Amp. bei einer  $40^\circ$  nicht übersteigenden Temp. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 73—77. 15/4. 1916.)

DÜSTERBEHN.

**C. F. Muttelet**, *Das Bleiarseniat im Weinbau.* (Bis nach der Bildung der Kerne fortgesetzte Behandlung.) *Nachweis des Bleis und Arsens in den Weinen, Hefen und Trestern.* (Vgl. MUTTELET u. TOUPLAIN, Ann. des Falsifications 5. 9; C. 1912. I. 938.) Es wurden Weine, Weinhefen und Trester von Weinstöcken auf ihren Gehalt an As, Pb u. Cu untersucht, die bis nahezu zur völligen Entw. der Kerne mit Bleiarseniat behandelt worden waren. Die Ergebnisse sind die gleichen wie die l. c. mitgeteilten. Die normalen Weine und Tresterweine enthielten keine giftigen Metalle oder doch nur unwesentliche Spuren von As u. Cu. Der sorgfältig abgessene, aber noch trübe Hefenwein enthielt kein Blei, aber 5 mg As pro hl und geringe Spuren von Cu, ist also unschädlich. Die Bodenhefen enthielten pro l 500 mg Pb, 10 mg As und Spuren von Cu, sie sind also gefährlich. Die Trester enthielten pro kg lufttrockner Substanz 200 mg Pb,  $\frac{1}{10}$  mg As u. Spuren von Cu, sie können also nicht als Viehfutter verwendet werden. (Ann. des Falsifications 9. 298—301. Aug.-Sept. 1916.)

DÜSTERBEHN.

**Siegfried Kragen**, *Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums mit Pyridin.* Das Cadmiumpyridindoppelsalz,  $CdCl_2 \cdot 2C_5H_5N$  (vgl. BING und LANG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1578), ist in k. W. unl., l. in sd. W. unter teilweiser Zers., swl. in A., praktisch unl. in Ä. Die Löslichkeitsbest. des Salzes ergaben folgende Werte:

Lösungsmittel	Temp.	g $CdCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ in 100 g Lsg.	Lösungsmittel Gemisch von	Temp.	g $CdCl_2 \cdot 2C_5H_5N$ in 100 g Lsg.
Pyridin	$22^\circ$	1,347	50% W. + 50% A.	$18^\circ$	0,2265
W.	$20^\circ$	0,2893	50% W. + 50% A.	$27^\circ$	0,2343
A.	$18^\circ$	0,0295	75% A. + 25% Ä.	$28^\circ$	0,0265
A.	$25^\circ$	0,0351	50% A. + 50% Ä.	$28^\circ$	0,0171
Ä.	$27^\circ$	0,0037			

$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  ist bei niedriger Temp. beständig; seine Zersetzlichkeit steigt mit der Temp., bei  $115\text{--}120^\circ$  geht das Salz in 3—4 Stdn. quantitativ in *Mono-pyridincadmiumchlorid*,  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , über. Dieses ist sehr beständig und ändert seine Zus. bei  $130\text{--}140^\circ$  nicht. Die Fähigkeit, mit Pyridin swl. Salze zu bilden, ist nur dem  $\text{CdCl}_2$ , nicht aber dem Sulfat oder Nitrat eigen; bei der Ausfällung des Cd aus diesen Salzen muß deshalb Alkalichlorid zugesetzt werden. Die Ggw. der Chloride begünstigt zugleich die Genauigkeit der Fällung. Das Cd fällt aus der  $\text{CdCl}_2$ -Lsg. nach Zusatz von Pyridin desto vollständiger aus, je konzentrierter die Lsg. ist. Durch Zusatz der Alkalisalze kann man bewirken, daß auch aus verd. Lsgg. das Cd mit Pyridin vollständig ausfällt. Auch das Lösungsmittel, die Temp., die Fällungszeit und die Menge des Fällungsmittels beeinflussen die Ausscheidung des Nd. Bei konz. Lsgg. ist der Einfluß der Temp. nicht sichtbar. Bei verd. Lsgg. ist die Fällung in der Wärme eine vollständigere als in der Kälte. Eine vollständigere Fällung verursacht ferner die Ggw. von A. Auch ein großer Überschuß an Pyridin, worin  $\text{CdCl}_2\text{Py}_2$  relativ am leichtesten l. ist, schadet nicht, wenn seine Konzentration in der Lsg. gering ist; Bedingung ist dabei die Ggw. von  $10\text{--}15\%$  NaCl. Aus einer k. und konz. Lsg. fällt der Nd. momentan aus, in der Wärme langsamer. — *Gewichtsanalytische Best. des Cd mit Pyridin*. Liegt eine saure oder alkal. Cd-Lsg. vor, so wird sie nach Neutralisation auf eine Konzentration von  $1\text{--}5\%$  Cd gebracht, mit  $1\text{--}5$  ccm einer gesättigten NaCl- oder  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. versetzt, mit  $\frac{1}{2}$  Vol. A. gemengt und nach Erwärmen mit  $1\text{--}2,5$  ccm Pyridin gefällt. Man kann die Fällung auch mit  $20\text{--}25$  ccm  $10\%$ ig. alkoh. Pyridinlsg. oder aus der wss. Lsg. mit reinem Pyridin vornehmen, doch begünstigt A. die Ausscheidung. Der Nd. wird mit dem Filtrat gewaschen, dann mit einer  $50\%$ ig. A.-Ä.-Mischung und bei  $110\text{--}120^\circ$  getrocknet und als  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  gewogen. Die Waschfiltrate enthalten immer etwas Cd (ca.  $0,0006$  g). — *Maßanalytische Methode*. Der von STANĚK (Ztschr. f. anal. Ch. 43. 215; C. 1904. I. 1538) vorgeschlagene *Patentblauindicator* ist auch gegen das in Salzen gebundene Pyridin genügend empfindlich. Zwecks Titration des Pyridins mit Patentblau wird eine wss. Pyridinlsg. mit NaCl gesättigt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. S. neutralisiert. Ein Zusatz von Ä. ist unnötig, die Sättigung mit NaCl notwendig, da sonst der Übergangspunkt verschwommen wird. Zwecks Best. des Pyridins in  $\text{CdCl}_2\text{Py}_2$  wird das Salz in  $\frac{1}{10}$ -n. HCl gel., die Lsg. mit NaCl gesättigt und die S. mit KOH zurücktitriert (Indicator: Patentblau). Maßanalytische Best. des Cd in  $\text{CdCl}_2\text{Py}_2$  durch Titration des Pyridins: Eine neutrale Cd-Lsg. wird mit  $10\text{--}20$  ccm gesättigter NaCl-Lsg. und  $\frac{1}{4}$  Vol. A. versetzt und nach Erwärmen des Cd mit 1 bis 2 ccm Pyridin gefällt. Nach 24 Stdn. wird der Nd. abfiltriert, mit absol. Ä. gewaschen, mit  $\frac{1}{10}$ -n. S. auf dem Filter gel., die Lsg. mit NaCl gesättigt und mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH zurücktitriert. Das äth. Filtrat ist Cd-frei.

*Trennung des Cd vom Cu mit Pyridin*. Aus einer  $\text{CuCl}_2$ -Lsg. scheidet Pyridin  $\text{CuCl}_2\text{Py}_2$  aus, l. in überschüssigem Pyridin. Dieses Salz ist aber schwerer l. als das entsprechende Sulfat, denn NaCl scheidet aus einer  $\text{CuSO}_4$ -Pyridinlsg.  $\text{CuCl}_2\text{Py}_2$  aus. Das Chlorid ist erst in einem großen Überschuß Pyridin l. Bei gleichzeitiger Ggw. von Cu und Cd scheiden sich zunächst Salze beider Metalle mit Pyridin aus, in dessen Überschuß sich das Cu löst. Dieses Verhalten kann in der *qualitativen Analyse* angewendet werden: Die Sulfide des Cu und Cd werden in HCl gel., mit Lauge neutralisiert und k. mit dem gleichen Vol. gesättigter NaCl-Lsg. und einigen Tropfen Pyridin versetzt. Es bildet sich ein weißer Nd. von  $\text{CdCl}_2\text{Py}_2$ , während Cu sich durch die tiefblaue Farbe der Lsg. kundgibt. Die Methode ist viel empfindlicher als das Cyankaliumverf. — *Verss. zur Trennung von Cd und Cu*. Das Gemisch der Salze wurde mit einigen ccm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - oder NaCl-Lsg. versetzt und in der Wärme mit Pyridin gefällt. Nach 24 Stdn. wurde das Cd-Salz ab-

filtriert, der Nd. konnte aber vom anhaftenden Cu nicht gänzlich befreit werden, und zwar weil keine geeignete Waschflüssigkeit vorhanden war, um die Cu-Salze vom Nd. zu entfernen. (Monatshefte f. Chemie 37. 391—408. 30/8. [30/3.] 1916. Lab. f. analyt. Chem. Techn. Hochschule Wien.)

SCHÖNFELD.

**Graham Edgar**, *Die Bestimmung der Vanadinsäure nach der Reduktion durch Silber*. Vanadium wird in der fünfwertigen Form quantitativ durch metallisches Silber in saurer Lsg. zur vierwertigen Form reduziert. Diese Rk. kann zur *Best. von Vanadin* benutzt werden, und zwar 1. gravimetrisch aus dem Gewichtsverlust des Silbers, 2. oxydimetrisch durch Titration mit  $\text{KMnO}_4$ , 3. durch Titration des gel. Ag mit Ammoniumrhodanat. Alle diese Verff. können auf dieselbe Lsg. angewendet werden und dienen zur gegenseitigen Kontrolle. Die Genauigkeit der Verff. ist sehr groß, am größten bei der Permanganattitration. Man kann die Rkk. auch benutzen, um Permanganatlgg. gegen Silber und Permanganat- und Rhodanatlgg. gegeneinander einzustellen. Das zur Ausführung der Reduktion erforderliche metallische Ag wird durch Elektrolyse einer  $\text{AgNO}_3$ -Lsg. hergestellt. Die Vanadatlgg. wird mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, auf etwa 75 ccm verd. und mit 1—2 g metallischem Ag behandelt (gelindes Erwärmen, 20—30 Minuten). Die Lsg. wird über Asbest in einen gewogenen Porzellanfiltertiegel filtriert, der Ag-Rückstand mit h. W. gewaschen, der Tiegel in einen größeren Ni-Tiegel gestellt und darin  $\frac{1}{2}$  Stunde mittels Bunsenbrenner erhitzt, so daß der Porzellantiegel in schwacher Rotglut ist. Nach dem Abkühlen im Exsiccator wird der Tiegel gewogen und der Gewichtsverlust des Ag berechnet. Das Filtrat vom Ag wird heiß mit 0,05-n.  $\text{KMnO}_4$  und kalt mit 0,05-n.  $\text{NH}_4\text{CNS}$ -Lsg. titriert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 38. 1297—1302. Juli [23/3.] 1916. Charlottesville, Va. Univ. of Virginia. School of Chem.)

BUGGE.

**Edward Mallinckrodt jr. und A. D. Alt**, *Die Bestimmung von kleinen Mengen Alkohol und Wasser in Narkoseäther*. Auf Grund eingehender Unterss. geben Vff. folgende Vorschrift: 15 g bei 200—250° getrocknetes  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gibt man in den Kolben A (Fig. 11) und wägt den App. genau. Sodann gibt man 50 ccm des zu untersuchenden Narkoseäthers dazu und läßt das Ganze 14 Stdn. unter häufigem Schütteln stehen. Alsdann schiebt man in den Hals X etwas Watte und filtriert den Ä. durch Umkehren ab. Dann gibt man durch B absol. Ä., schüttelt mit dem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in A gut durch, filtriert wieder wie oben ab und wiederholt dieses noch einige Male, wodurch der zurückgehaltene A. in Lsg. gebracht wird. Trocknen des App. nach Abnahme des Stopfens C bei 50°, bis das Salz geschüttelt werden kann, verschließen mit einem  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Rohre u. 1 Stde. bei 50° trocknen. 15 Sekunden Luft durchblasen, im Exsiccator trocknen u. wägen. Abermals bei 50° trocknen und wägen. Beide Wägungen sollen höchstens um 0,004 g differieren. — Zur Best. des A. werden 100 g der Probe mit 40 g geglühtem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  14 Stdn. unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Filtrieren und bestimmen der D. bei genau 25° (H-Skala). Eine beigegebene graphische Tabelle gestattet die direkte Ablesung des Prozentgehaltes an A. aus der gefundenen D. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen. Es sei hervorgehoben, daß eine D. 0,7100 alkoholfreien Ä. anzeigt, 0,7110 = 1% A., 0,7120 = 2% A., 0,7130 = 3% A., 0,7140 = 4% A. u. s. f. (Journ. of Ind.

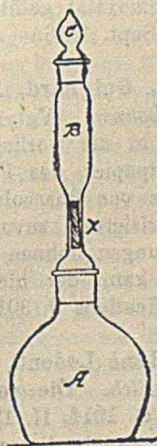


Fig. 11.

and Engin. Chem. 8. 807—12. September [5/6.] 1916. St. Louis. MALLINCKRODT'S Chem. Werke.) GRIMME.

L. Geret, *Über die colorimetrische Bestimmung von Kreatinin*. Aus Anlaß der Arbeit von KAPPELLER u. GOTTFRIED (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 31. 1; C. 1916. I. 573) wendet sich Vf. gegen die Schlüsse, die BAUR u. TRÜMPLE (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 27. 697; C. 1914. II. 265) aus ihren Ergebnissen ziehen. Die Best. des Gesamtkreatinins ist ein maßgebendes, wertvolles Mittel zur Beurteilung eines Erzeugnisses, daß Fleischextrakt oder ein solchen enthaltendes Erzeugnis zu sein vorgibt (oder sein soll, weil der Gesamtkreatiningehalt in konstantem Verhältnisse zum Gehalt an reinen (wasser-, albumose-, salz- usw. freien) Fleischextraktivstoffen steht. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 33. 35—38. 1/1. 1917. [5/11. 1916.] Berlin.) RÜHLE.

T. F. Hanausek, *Zum mikroskopischen Nachweis der Kakaoschalen*. Gegenüber der abfälligen Kritik, die HUSZ (S. 133) an dem Verf. des Vfs. (Apoth.-Ztg. 31. 323; C. 1916. II. 429) übt, wird bemerkt, daß sich sowohl das jüngere Verf. von HUSZ (l. c.), als auch das ältere des Vfs. auf den Nachweis der Schleimzellen gründet. Ersteres bringt also nichts Neues, sondern bedeutet höchstens wegen der Färbung, die vorgenommen wird, eine Verbesserung des letzteren, die aber auch nur dem im Mikroskopieren weniger Geübten eine Erleichterung bietet, für den Geübten aber unnötig ist, da die Schleimzellen bei dem nach Vfs. Angaben hergestellten Präparate aus dem gleichmäßig gelbbraunlichen Gesichtsfelde infolge ihrer starken Lichtbrechung scharf und deutlich hervortreten. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 33. 38—39. 1/1. 1917. [12/11. 1916.] Wien.) RÜHLE.

E. Collin, *Nachweis der Zuckerrübe in der Cichorie*. Man übergießt eine Messerspitze voll des fraglichen Cichorienpulvers mit LABARRAQUESCHER Fl., erneuert letztere so oft, bis die M. völlig entfärbt ist, und untersucht diese u. Mk. Die Ggw. von Zuckerrüben gibt sich durch schwarze, mit Krystallpulver von Calciumoxalat gefüllte Zellen zu erkennen. (Ann. des Falsifications 9. 271—72. Aug.-Sept. 1916.) DÜSTERBEHN.

L. Guignard, *Der Nachweis und die Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure in den Bohnen*. (Vgl. Bull. d. Sciences Pharmacol. 13. 129; C. 1906. II. 1849.) Es wird in der vorliegenden Abhandlung kurz der Nachweis der HCN durch das Pikratpapier, das Fehlen der Oxalatkrystalle in der zweiten Schicht der Samenschale von Phaseolus lunatus und die quantitative Best. der HCN in 20 g der pulverisierten, zuvor 12 Stdn. mit 100 ccm W. macerierten Bohnen besprochen. Bei jungen Bohnen wird ein kleiner Teil des Glucosids nicht gespalten (vgl. l. c.), doch kann der hierdurch verursachte Fehler vernachlässigt werden. (Ann. des Falsifications 9. 301—5. Aug.-Sept. 1916.) DÜSTERBEHN.

René Ledent, *Neue Konstante für den Nachweis der teilweisen Entrahmung der Milch*. Die von VANDAM für das Verhältnis c/g (Ann. des Falsifications 7. 187; C. 1914. II. 170) aufgestellten Grenzzahlen lassen sich weiter verschärfen, wenn man in dieses Verhältnis c/g den CORNALBA-Faktor einführt. Das vom Vf. neu aufgestellte Verhältnis  $\frac{\text{CORNALBA}}{c/g}$  oder  $\frac{\text{CORNALBA}}{\text{VANDAM}}$  wird mit C/V bezeichnet. Der Wert C/V einer Milch von 3% Fettgehalt betrug 7,54. Die teilweise Entrahmung führte zu folgenden Werten:



Fettgehalt	CORNALBA-Faktor	c/g	C/V
0,3%	6,65	8,32	0,80
0,5 „	6,60	4,70	1,40
0,6 „	6,63	4,10	1,61
0,7 „	6,80	3,21	2,11
1,4 „	6,52	1,74	3,80
1,7 „	6,57	1,52	4,32
1,9 „	6,59	1,26	5,22
2,7 „	6,37	1,05	6,06.

Aus den bisher für C/V erhaltenen Werten folgert Vf., daß eine Milch mit einem Wert unterhalb 6,00 als teilweise entrahmt zu betrachten ist. Eine reine (nicht entrahmte) Milch von 2,3% Fettgehalt gab einen Wert von 6,34, während die obige, teilweise entrahmte Milch mit 2,7% Fettgehalt den Wert 6,06 lieferte. Eine reine Milch von 2,7% Fettgehalt zeigte den CORNALBA-Faktor 6,51, das c/g 0,98, das C/V 6,84, nach der Entrahmung auf 2,35% Fett die Werte 7,00, 1,20, 5,83. Zwei Proben entrahmter Milch von 1,70, bzw. 2,00% Fett zeigten die Werte 6,50, bzw. 6,70, 1,44, bzw. 1,24, 4,50, bzw. 5,41. Eine reine Milch mit 3,4% Fett gab vor und nach der Entrahmung auf 1,8% Fett die Werte 6,62, bzw. 6,82, 0,75, bzw. 1,53, 8,82, bzw. 4,45. — Zu bemerken ist, daß eine fettreiche, nur schwach entrahmte Milch noch keine unter 6 liegende C/V-Zahl liefert. — Die bisher untersuchten Milchproben stammten jeweils von einer einzigen Kuh. (Ann. Chim. analyt. appl. 20. 77—81. 15/4. 1916.) DÜSTERBEHN.

Ch. Porcher, *Die Milch und ihre Analyse*. Eine Besprechung der beiden Bücher des Vfs.: „Die Milch und das Maltafieber“ und: „Die Milch und das Typhusfieber“, in welcher eine der Eigenart der Milch besser entsprechende Überwachung dieses Nahrungsmittels gefordert wird. (Ann. des Falsifications 9. 305 bis 314. Aug.—Sept. 1916.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Gerö, *Einige neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der Milch*. Der Unterschied (R—L) zwischen D. der Milch (L), ausgedrückt in sog. Lactodensimetergraden, und ihrer Refraktion (R) ist eine annähernd konstante Zahl, die im allgemeinen zwischen 9 u. 10 liegt. Der Unterschied R—L erlaubt, bereits bei der Probenahme aus der D. der Milch die zugesetzte Wassermenge annähernd zu schätzen, desgleichen bei geronnener Milch aus der Refraktion die D. der Milch. Anhaltspunkte für Beurteilung der Milch liefert auch die Molkenmenge, die bei 100 ccm normaler Milch im allgemeinen zwischen 59 u. 65 ccm schwankt; beträgt sie mehr als 68 ccm, dann hat eine Wässerung stattgefunden. Das Verf. zur Best. der Molkenmenge bei Herst. des Spontanserums wird angegeben. Auch der Säuregrad läßt auf Wässerung schließen. Er liegt bei unverfälschter Milch in der Regel zwischen 19 u. 22 (THÖRNER), bei gewässerter Milch unter 15. Refraktion, Molkenmenge und Säuregrad sind für Beurteilung der Milch einer einzelnen Kuh sehr brauchbar und machen die Stallprobe sehr oft entbehrlich. Die angegebenen Grenzzahlen sind nicht allgemein gültig, sondern für die einzelnen Gegenden zu bestimmen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs- u. Genußmittel 32. 572—76. 15/12. [30/9.] 1916. Temesvar. Chem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

J. Prescher, *Unterscheidung tierischer und pflanzlicher Fette und Öle nach den neueren Forschungsergebnissen*. Zusammenfassende kritische Besprechung der hierzu vorliegenden Veröffentlichungen, der zu genanntem Zwecke zur Verfügung stehenden Verff. und deren Anwendung. — Bei drei Proben Teesamenöl (aus den

Samen der Teepflanze, *Camellia theifera*), deren Kennzahlen denen des Olivenöls gleichen, ergaben sich bei der Unters. für:

Refraktion bei 25°	Jodzahl	VZ.	Fettsäuren		
			Refraktion bei 40°	Jodzahl der	
				Gesamt-fettsäuren	Flüssige Fettsäuren
62,9°	82,06	189,4	43,3°	83,25	91,77
62,4°	79,84	188,0	—	—	—
63,3°	82,74	189,9	—	—	—

Die Verwendung des Teesamenöls als Speiseöl gibt wegen der darin enthaltenen Mengen *Saponins* Anlaß zu Bedenken. Neun Proben Olivenöle sicherer Herkunft gaben für die Refraktion bei 25° folgende Werte: Tunis 61,4 und 62,1, Provence 61,5, Algier 61,8, Calabrien 60 und 61, Spanien 62 (2×), Smyrna 62. Teesamenöl und Olivenöl sind optisch-inaktiv. Zur Unterscheidung beider Öle findet Vf. die ROTHSche und die BISHOPSche Rk. geeignet. Das Reagens der ersteren ist eine mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Dämpfen gesättigte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (D. 1,4). Es gab beim Schütteln mit gleichen Teilen von zweien der untersuchten Teeöle, die eine gelbe bis braungelbe Färbung besaßen, nach der Trennung der Schichten ein gelbfarbiges Säuregemisch, während bei Olivenöl das Reagens unverändert blieb. Das dritte, hellere Öl gab beim Schütteln eine schwach rosa gefärbte S. Es ist anzunehmen, daß diese Rosafärbung der S. allen Teeölen eigentümlich ist, und daß sie nur bei den beiden anderen Ölen von der Gelbfärbung übertönt wurde. Stärker tritt die Rosafärbung beim Schütteln der Teeöle mit konz. HCl (BISHOPSche Rk.) hervor. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 32. 553—70. 15/12. [5/10.] 1916. Cleve. Staatl. Chem. Unters.-Amt f. d. Auslandfleischschau. [Vorsteher: FRITZSCHE.] RÜHLE.

**Ad. Grün und Jos. Jungmann**, *Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in saponinhaltigen Waschmitteln*. (Vgl. Seifenfabrikant 36. 53; C. 1916. I. 1268.) Durch die Ggw. von Saponin wird die Best. des wirksamen O in Waschmitteln durch Permanganattitration erschwert u. unzuverlässig. Die jodometrische Best. verläuft dagegen ganz normal. Eine Ausschüttlung der Probe mit CCl<sub>4</sub> ist hier aber nicht erforderlich, sie wirkt sogar schädlich. Das gilt natürlich nur für fettfreie oder fettarme Seifenpulver. Bei der Analyse von Seifenpulvern mit n. Fettgehalt ist die Ausschüttlung der Fettsäuren vor der Titration nötig. (Seifenfabrikant 36. 753—54. Chem. Lab. I. GEORG SCHICHT A.-G. Anssig a/E.) SCHÖNFELD.

**Albert Reichard**, *Über die Stufentitration mittels zweier Indicatoren*. Die Best. des Säuregrades von Würze und Bier bietet mancherlei Schwierigkeiten, die hauptsächlich durch die Dissoziation durch Mineralsalze, kolloide Beschaffenheit, Ggw. von Reaktionsregulatoren (Puffern) u. Farbe der Fll. verursacht sind. Exakte Methoden der Säurebest., bei denen absolute Werte, gegenüber den relativen, von dem Indicator usw. abhängigen Werten, erzielt werden, führte EMSLANDER (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 164; C. 1914. I. 1788) u. LÜERS (Ztschr. f. ges. Brauwesen 37. 334; C. 1914. II. 735) ein. Vf. verwendete für seine Verss. die Tüpfelmethode mit Lackmuspapier u. die Säurebest. nach PRIOR, die Tüpfelmethode mittels rotem Phenolphthalein als Indicator, u. zwar beide Methoden nebeneinander. Zur Unters. gelangten Gersten u. die daraus hergestellten Malze, Würzen u. Biere. 1. Gerste und Malz. Die Gesamtsäure wurde wie folgt bestimmt: 50 g feingemahlene Gerste (Malz) wurden mit 200 cem Chlf.-W. 15 Stdn. bei 17—18° digeriert und in 50 cem

Filtrat die Gesamtsäure gegen Phenolphthalein mit 0,1-n. NaOH bestimmt. Vor der Unters. auf Gesamtsäure wurde die „Lackmussäure“ durch die Tüpfelprobe auf Lackmuspapier bestimmt. Nach LÜERS u. ADLER werden bei der PRIORSCHEN Aciditätsbest. neben den präexistierenden SS. noch die bei Zimmertemp. infolge enzymatischer Tätigkeit dazugekommenen Säuremengen mitbestimmt. Zur Best. der präexistierenden SS. bediente sich Vf. der Methode von BÉLOHOUBEK (Ztschr. f. ges. Brauwesen 1879. 480). 5—10 g feingemahlene Geste (Malz) wurden auf dem Wasserbade erwärmt, mit 100 ccm sd. W. übergossen und warm mit beiden Indicatoren titriert. Man erhält so erheblich niedrigere Gesamtsäurezahlen (Phenolphthalein), als bei der Extraktion mit Chlf.-W. bei 17—18°, dagegen war die Lackmussäureähnlichkeit ähnlich wie bei der Extraktion mit Chlf.-W. Die Malze sollten, da in ihnen die Wrkg. der Enzyme zum Vorschein kommen müßte, eine den Gersten weit überlegene SZ. aufweisen. Die festgestellten Unterschiede waren jedoch nicht von der erwarteten Größe. Der Faktor, der der Säurerhöhung beim Malze entgegenwirkt, sind die Spelzen. Die in W. ll. Säuren der Spelzen werden bei der Gerstenunters. mit bestimmt, bei der Gerstenweiche im Betrieb jedoch zum Teil der Gerste und damit dem Malze entzogen. In vielen Fällen ist eine Beziehung zwischen Spelzenmenge und dem Unterschied zwischen Malz- und Gerstenacidität zu beobachten. — 2. Würze und Bier. Zur Säurebest. wurden 50 ccm Würze mit 50 ccm W. verd. und in gleicher Weise mit beiden Indicatoren geprüft. Von dem entkohlensäurten Bier wurden 50 ccm mit 50 ccm W. verd., 10 Minuten auf 60° erwärmt und nach 1/2 Stunde in der angegebenen Weise titriert. Die Berechnung geschah auf % Milchsäure. Außerdem wurde das Verhältnis der mit Lackmus und mit Phenolphthalein gefundenen S. bestimmt, der „Lackmusfaktor“ die Zahl, mit der die bei der Titration mit Lackmus gebrauchte Anzahl ccm 0,1-n. NaOH zu multiplizieren ist, um die mit Phenolphthalein verbrauchte Menge NaOH zu erhalten). Die „Lackmussäureprocente“ sind der reziproke Wert des Lackmusfaktors mal 100. Die für Phenolphthalein allein verbleibenden Säureprocente könnten als „Kolloidsäuren“ bezeichnet werden. Die „Kolloidsäure“ und die „Lackmussäure“ ergänzen sich gegenseitig zu 100 Tln. Gesamtsäure. Die Titration von Gerstenauszügen, die bei 90—98° und bei 17—18° erhalten wurden, ergab folgendes: Die Lackmusfaktoren sind bei dem Auszug bei 18° höher, die Lackmussäure also niedriger, also bei dem h. erhaltenen Auszug. Das Verhältnis der mit Lackmus und Phenolphthalein erhaltenen Aciditäten ist kein gleichbleibendes. Durch die Filtration einer Gerstenmaische wird die Gesamtsäure der Maische erniedrigt, der Lackmusfaktor verändert sich weniger. Unterschiede im Verhältnis der beiden Indicatoren zueinander zeigten ferner die Malzauszüge gegenüber den zugehörigen Würzen und diese gegenüber den Bieren. Aus seinen Unterss. folgert Vf., daß die Säurebest. mittels der beiden Indicatoren manche Verhältnisse, soweit sie den Verlauf enzymatischer Prozesse, Geschmack und Haltbarkeit der Biere betreffen, bis zu einem gewissen Grade recht wohl zu beleuchten imstande waren. Aus einer Unters. von Auslandsbieren folgt, daß die absol. Säuremenge für die Haltbarkeit nicht maßgebend ist, und zwar weder die mit Lackmus, noch die mit Phenolphthalein ermittelte, sondern das Verhältnis beider zueinander. Die Art der durch die beiden Indicatoren differenzierten Säuregruppen erklärt Vf. folgendermaßen: Nach EMSLANDER (vgl. l. c.) ist zwischen aktuellen und potentiellen SS. zu unterscheiden; erstere stellen die H-Ionenkonz. des Bieres etc. dar, die nur elektrometrisch zu messen ist. In dem Maße, in dem freie S. neutralisiert wird, werden andere H-Ionen „aktuell“, welche vorher unter Preisgabe ihrer sauren Natur „potentiell“ an gewisse Stoffe gebunden waren. Stoffe dieser Art nennt man „Puffer“. Solange diese Puffer imstande sind, H-Ionen in einer Menge abzugeben, daß deren Konzentration nicht weniger als  $p_H = 7,07$  ist, werden sie nach EMS-

LANDERS Methode gemessen (H-Ionenkonzentration des W., absoluter Neutralpunkt). Bei der Titration mit Lackmus fixiert man den für den Lackmus neutralen Punkt, entsprechend einem  $p_H = 6,8$ . Da hier „Puffer“ eine Rolle spielen, so verbraucht man hier bei der nachträglichen Neutralisation mit Phenolphthalein noch eine erhebliche Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge. Als solche Körper kommen hier wohl hauptsächlich amphotäre Eiweißabkömmlinge in Betracht. Der mit Phenolphthalein fixierte „Neutral“-Punkt dürfte hier in der Umgebung von  $p_H = 8,5$  liegen. Da es trotz der Schwächen der Tüpfelproben möglich war, eine Abstufung der SS. zu ermöglichen, so geht daraus hervor, daß in der Tat die nach Erreichung absoluter Neutralität noch vorhandenen, in alkal. Lsg. noch H-Ionen abspaltenden Stoffe eine merkliche Beeinflussung dieser Eigenschaften des Bieres hervorzubringen imstande sind. Die Titration mit Phenolphthalein ist also nur eine Fortsetzung der absol. Säurebestimmungsmethode auf elektrischem Wege nach EMSLANDER. In der durch den Umschlag von Lackmus und Phenolphthalein abgegrenzten Stufe dürften wichtige Abbauprod. des Eiweißes zu suchen sein. Aus dem Vergleich der nach BÉLOHOUBEK bestimmten präexistierenden Gerstensäure mit dem bei  $18^\circ$  entstandenen Säurezuwachs zieht Vf. Schlüsse über die Zustandsänderungen, welche in der Gerste unter dem Einfluß von W. und Temp. vor sich gehen (vgl. im Original). In der Maische blieben nach Ansicht des Vfs. SS. adsorbiert, die im Filtrat fehlen. Der enzymatische Abbau hat in seinen ersten Phasen hauptsächlich eine Vermehrung der „Puffer“ gebracht, welche nur geringe Säuremenge abgeben können, die hauptsächlich mit Phenolphthalein reagieren. Die Lackmussäure kann demnach in eine gewisse Parallele zur aktuellen S. gebracht werden (vgl. EMSLANDER, Ztschr. f. ges. Brauwesen 38. 387; C. 1915. II. 928).

Auf die Frage, ob der tatsächliche Neutralpunkt  $p_H = 7,07$  oder der Punkt der völligen Überführung in sek. Phosphat,  $p_H = 9,18$  als „Neutralpunkt“ angesetzt werden soll, antwortet Vf., beide seien wünschenswert. Man könnte eine Säurebest. schaffen, die eine größere Anzahl von Stufen in sich schließt, und zwar Stufe I: elektrometrische Best. des  $p_H$  des Bieres (aktuelle S.); II: elektrometrische Best. des absol. Neutralpunktes  $p_H = 7,07$ , bzw. Stufe IIa: Titration mit Lackmuspapier; Stufe III: Titration durch Tüpfelprobe mit Phenolphthalein nach PRIOR und schließlich Stufe IV: die colorimetrische Methode nach LÜERS u. ADLER. Die Beurteilung von Stufe I u. III geschieht dann nach EMSLANDER durch den Titrationswinkel, die der mit Indicatoren erzielten Ergebnisse nach dem Mengenverhältnis der mit Lackmus und Phenolphthalein erhaltenen S. 2 Würzen von verschiedenem Charakter gaben bei der Tüpfelprobe mit Phenolphthalein ganz gleiche Säuremengen; erst bei der Stufentitration zeigte sich die Verschiedenheit. Zum Schluß berichtet Vf. über einige Verss. über den anionischen Charakter mancher Geschmacksstoffe des Bieres, die durch elektrische Überführung (Kataphorese) gemacht wurden. Bei wss. Hopfenauszügen zeigte sich, daß am positiven Pol bald ein Geruch nach (über die Versuchsanordnung vgl. im Original) altem Hopfen, später ein feines Hopfenaroma auftrat, während an der Kathode die Lsg. geruchlos blieb. Ähnlich verhielt sich ungehopfte Würze. Daraus folgt, daß Aromastoffe des Hopfens und Malzes anionisch wandern, negative Ladung tragen, während die an der Kathode angesammelten Kolloide positive Ladung besitzen. Zur geschmacklichen Bieranalyse ist die Säurebest. nicht ausreichend; es ist außerdem noch die chemische Identifizierung der anionisch wandernden Stoffe unerlässlich. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 39. 313—15. 30/9. 322—24. 7/10. 329—31. 14/10. 337—39. 21/10. 345—47. 28/10. 353—54. 4/11. 1916. Lab. d. Spatenbrauerei München.) SCHÖNFELD.

**E. Vitek und J. Bernhard**, *Einige Bemerkungen zu den verbandsüblichen Rübensamenuntersuchungen*. Eingehende kritische Besprechung der Verff. aus Anlaß

von Unterschieden, die sich bei Prüfungen mit demselben Materiale an verschiedenen Stellen ergeben hatten, und Abänderungsvorschläge. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 41. 249—70. Januar.) RÜHLE.

L. Krauß, *Krieg und Harnuntersuchung*. (Vergl. O. R und A. WEHNERT, S. 284.) Vf. hat die l. c. erwähnten Erscheinungen bei den von ihm ausgeführten Harnunterss. nicht beobachtet. Man findet wohl in einer Anzahl von Fällen bei der Prüfung mit FEHLINGScher Lsg. eine oft erst nach einiger Zeit eintretende Reduktion, doch ist dies im Frieden genau ebenso und noch kein Beweis für die Ggw. von Zucker. Zum Nachweis sehr geringer Zuckermengen leistet die Osazonprobe gute Dienste. (Apoth.-Ztg. 32. 19—20. 10/1.) DÜSTERBEHN.

P. Heermann, *Prüfungsnormen und -verfahren, aufgestellt von der „Echtheitskommission“, II. Bericht* (Kommission der Fachgruppe für Chemie der Farben- u. Textilind. im Verein Deutscher Chemiker). (I. vgl. Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 32. 228; C. 1914. II. 895.) Die früheren Arbeiten (l. c.) sind fortgesetzt und ergänzt worden. Die Arbeiten zur Prüfung der Lichtecktheit sind abgeschlossen und haben zur Aufstellung fester Normen geführt. Die Arbeiten zur Prüfung der Bäuchecktheit gefärbter Baumwolle und der Dekaturecktheit gefärbter Wolle sind vervollständigt und haben zum Ersatz der früheren Normen (l. c.) durch neue geführt. Diese sämtlichen Normen werden gegeben. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 34. 153—56. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen]) RÜHLE.

J. Blomberg jr., *Vergleichende Untersuchung nach verschiedenen Methoden eines und desselben Hydrastisextraktes, bereitet nach verschiedenen Vorschriften der Pharmacopoea Neerlandica Ed. 4*. Vf. hat einen Hydrastisextrakt nach verschiedenen Methoden auf den Hydrastingehalt untersucht. Am geeignetsten erscheint die Methode VAN LEDDEN HULSEBOSCH. Nach Erfahrungen des Vfs. ist der Hydrastisextrakt der Amerikanischen Pharmakopöe viel wirksamer, als das Prod. der Niederländischen Pharmakopöe. (Pharmaceutisch Weekblad 53. 470—80. 29/4. 1916.) SCHÖNFELD.

J. W. de Waal, *Hydrastinbestimmung in Rhizoma Hydrastis*. Ergänzende Angaben zu der Methode des Vfs. (vgl. Pharmaceutisch Weekblad 52. 1423; C. 1916. II. 432) zur Hydrastinbest. (Pharmaceutisch Weekblad 53. 1055—61. 12/8. 1916. Culemborg.) SCHÖNFELD.

G. Seiffert, *Die Diagnose pathogener Bakterien mit der Mikromethode*. Tropfen fester Differentialnährböden, in einer Petrischale nebeneinandergelassen, ermöglichen unter erheblicher Materialersparnis und Zeitgewinn eine sichere Diagnose pathogener Bakterien. In ähnlicher Weise lassen sich bei gleichen Vorteilen die zur serologischen Diagnostik nötigen Unterss. vornehmen. (Münch. med. Wchschr. 64. 94—96. 16/1. Aus dem hygien.-bakteriol. Lab. Lager Lechfeld.) BORINSKI.

A. von Wassermann, *Zur Frage der Zuverlässigkeit der Wassermannschen Reaktion*. Von verschiedenen Autoren (vgl. SAALFELD, S. 119) ist die Zuverlässigkeit der WASSERMANNschen Rk. angezweifelt worden, bezw. sind widersprechende Ergebnisse bei der Unters. eines und desselben Serums an verschiedenen Stellen mitgeteilt worden. Zahlreiche Unterss., welche in der Kaiser WILHELM-Akademie für das militärärztliche Bildungswesen und im Kaiser WILHELM-Institut für experimentelle Therapie angestellt wurden, haben dagegen ergeben, daß die WASSERMANNsche Rk. bei gleichmäßiger Durchführung völlig übereinstimmende Resultate

erzielt. Alle Ergebnisse, welche bei einem und demselben Serum ein verschiedenes Resultat liefern, sind demnach auf ungleichmäßiges Arbeiten oder auf Verwendung ungleichmäßig eingestellter Reagenzien bei Anstellung der Rk. zurückzuführen. (Berl. klin. Wechschr. 54. 105—7. 29/1. Aus dem Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Therapie in Berlin-Dahlem.)

BORINSKI.

Eug. Collin, *Anwendung des Mikroskops zur Bestimmung der tierischen Haare und der Pelze*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 7. 97; C. 1913. I. 1063.) Nach einigen einleitenden Worten über die Entw. und Bedeutung der französischen Rauchwarenindustrie zeigt Vf., wie es möglich ist, mit Hilfe des Mikroskops die einzelnen Pelzarten voneinander zu unterscheiden. Es werden die Merkmale der Flaum-, Borsten- und Seidenhaare, sowie der Bau des Markes, der äußeren Hülle und der Cuticula dieser Haare beschrieben. Durch eine Reihe von Abbildungen erläutert Vf. seine Methode. Als Beispiele sind die Pelze von Fischottern, Zibethratten, Kaninchen, Hasen, vom Hermelin, Maulwurf, Peruanischen Wollhasen, Opossum u. Skungs gewählt. (Ann. des Falsifications 9. 281—98. Aug.—Sept. 1916.)

DÜSTERBEHN.

O. Sauer, *Über einen chemischen Nachweis von Schädigungen der Wolle*. Die Verss. gingen darauf aus, bei verschiedenen Wollen Teile der Wollsubstanz in Lsg. zu bringen und die Mengen des Gelösten aus dem N-Gehalt der Lsg. zu bestimmen, um so Unterschiede in der Beschaffenheit der Wollen zu ermitteln. 0,5 g Wolle werden mit 40 ccm W., 50 ccm 1%ig.  $H_2O_2$ -Lsg. u. 10 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. KOH über-gossen u. nach Verschuß des Kolbens mit einer Art PÉLIGOTSchem Rohr, das mit W. gefüllt wird, 3 Tage lang stehen gelassen. Auffüllen auf 200 ccm, Umschütteln, Abfiltrieren von 100 ccm. Das Filtrat wird nach Übersättigen mit  $H_2SO_4$  eingedampft und darin der N bestimmt. In 0,5 g Wolle wird der Gesamt-N ebenfalls nach KJELDAHL bestimmt. Vf. erhielt so bei Wollen in verschiedenen Zuständen der technischen u. chemischen Behandlung verschiedene große Mengen l. N. Wollen, die während 4 Sommermonate dem Licht ausgesetzt waren, zeigten eine Zunahme des l. N gegenüber unbelichteter Proben. Ungefärbte Proben zeigten einen bedeutend höheren Gehalt an l. N nach der Belichtung als die gefärbten. Das Wollkreatin erleidet also unter der Einw. des Lichtes eine starke Veränderung. Die Färbung der Wolle übt auf die Wrkg. des Lichtes einen hemmenden Einfluß aus. (Ztschr. f. angew. Ch. 29. 424. 12/12. [2/11.] 1916. Bekleidungsbeschaffungamt.)

SCHÖNFELD.

Le Roy, *Chemische Prüfung von gebrauchter Scheidemünze*. Es wurde Papiergeld von  $\frac{1}{2}$  Fr., welches etwa 14 Tage in Umlauf gewesen war, untersucht. Gefunden wurden 6,930% W., 5,990% Fett, 7,340% Asche, 5,380% in k. W. l. Stoffe. Letztere setzten sich zusammen aus 0,750% NaCl, 0,890%  $Na_2SO_4$ , 0,280%  $Na_2CO_3$ , 1,780% Zucker, 0,005%  $NH_3$ , 1,990% Eiweiß. Nitrate, Nitrite u. Sulfide fehlten. Die neuen Scheine ergaben 6,430% W., 1,210% Fett, 6,770% Asche, 0% in W. l. Stoffe. (Ann. des Falsifications 9. 345—46. Okt. 1916. Rouen.) DÜSTERBEHN.

## Technische Chemie.

Walter Rosenhain, *Optisches Glas*. Zusammenfassende Besprechung der Zus., Herst. und der Eigenschaften optischen Glases und der Anforderungen, die daran gestellt werden. (Moniteur scient. [5] 6. II. 275—83. Dez. 1916.) RÜHLE.

H Burchartz, *Die Eigenschaften von Ziegel- und Tonsteinen*. Es wird über in den Jahren 1907—1913 ausgeführte Ziegelprüfungen berichtet, zu dem Zwecke,

aus den Ergebnissen die kennzeichnenden Eigenschaften der verschiedenen Ziegelarten (Klinker, Hartbrandsteine usw.) festzulegen und damit Unterlagen für die Aufstellung einheitlicher Vorschriften für die Lieferung und Prüfung von Ziegelsteinen zu schaffen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 34. 79—152. Abt. 2 [Baumaterialprüfung].) RÜHLE.

O. Bauer und E. Wetzel, *Zersetzungserscheinungen an Gußeisen*. (Ferrum, Neue Folge der „Metallurgie“ 14. 1—15. Oktober; 17—22. November 1916. — C. 1917. I. 142.) RÜHLE.

Albert P. Carman, *Die Zusammendrückung kurzer dünner Rohre*. Theoretische und experimentelle Unters. über den Zusammenhang zwischen dem den Zusammenbruch bewirkenden Druck und den Dimensionen von Stahlrohren. (Philos. Magazine [6] 32. 559—66. Dezember [Mai] 1916. Urbana, Ill. Univ. Lab. of Phys.) BUGGE.

Walther Deutsch, *Die inneren Bewegungen beanspruchter Metallmassen*. (Vgl. CZOCHRALESKI, Int. Z. für Metallographie 8. 1; Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 13. 381; C. 1916. II. 1113; DEUTSCH, Int. Z. für Metallographie 8. 44.) Zusammenfassende Darst. der Theorie der Deformationsvorgänge bei der mechanischen Bearbeitung oder Beanspruchung der Metalle. (Metall u. Erz, Neue Folge der „Metallurgie“ 14. 1—9. 8/1. Berlin-Karlshorst.) GROSCHUFF.

A. Marbach, *Zur Klärung der Eiweißhefenfrage*. (Vgl. KOSSOWICZ, Chem.-Ztg. 40. 804; C. 1916. II. 838.) Im Anschluß an seine frühere Arbeit (vergl. Österr. Chem.-Ztg. [2] 18. 62; C. 1915. II. 421) erklärt Vf., daß auch er die Herstellung von Hefe aus Zucker und Mineralsalzen für wissenschaftlich nichts Neues betrachtet, und bestreitet die Patentfähigkeit des DELBRÜCKSchen Verf. Dagegen hält Vf. die Ansicht von KOSSOWICZ, daß es keine Schwierigkeit biete, seine Ernährungsverss. für Hefe in die Praxis zu übertragen, für unbewiesen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 19. 206—8. 1/11. 1916. Wien.) SCHÖNFELD.

Alexander Kossowicz, *Bemerkungen zu Marbachs Abhandlung: „Zur Klärung der Eiweißhefenfrage“*. Angaben über die wissenschaftlich-historische Entw. des Problems. Die Schwierigkeiten der Übertragung der Hefeherzeugung in die Praxis hält Vf. für nicht sehr groß, jedenfalls nicht so groß, daß etwa daraus Patentrechte abgeleitet werden dürften. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 19. 208—9. 1/11. 1916. Tierärztl. u. Techn. Hochschule Wien. Deutsche Techn. Hochschule Brünn.) SCHÖNFELD.

F. Quade, *Möglichkeiten zur Gewinnung billiger Mineralhefe*. Solche Hefe wird in Lsgg. gezüchtet, die für die Hefe assimilierbare Kohlenhydrate und anorganische Mineralsalze, besonders  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , enthalten. Die Mineralhefeindustrie verwendet zurzeit hauptsächlich Melasse. Vf. erörtert kurz die Möglichkeiten für diese Industrie der Beschaffung anderer, geeigneterer Kohlenhydratquellen, wie Kartoffeln, Cellulose, Sulfitablauge u. a. (Chem.-Ztg. 41. 29. 10/1. Berlin.) RÜHLE.

Alexander Janke, *Über die Alkoholoxydation in Schnellessigbildnern*. (Dtsch. Essigind. 21. 13—14. 26/1. 19—20. 2/2. — C. 1917. I. 144.) SPIEGEL.

A. Weiß, *Über das Leinöl und seine Veredlung*. Angaben über die Zus. und Raffination des Leinöls. (Seifenfabrikant 36. 601—3. 30/8. 617—19. 6/9. 1916) SCHÖNFELD.

W. Herzberg, *Halbstoff aus Spinnabfällen*. Diese Abfälle bestehen aus Bastfasern und Schäwen, d. h. Holzteilchen der Flachs- oder Hanfpflanze; das Gemenge

wird durch Kochen und Bleichen in Halbstoff übergeführt, wobei die Schäwen in Schwänzellstoff umgewandelt werden. Es wird darauf aufmerksam gemacht und näher begründet, daß derartige Stoffe zur Herst. von Papieren der Stoffklasse I nicht verwendet werden dürfen. (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 34. 77—79. Abt. 3 [papier- u. textiltechn. Prüfungen]) RÜHLE.

**M. Freiburger**, *Ergebnisse von Untersuchungen über Netz-, Filtrierfähigkeit und Durchlässigkeitsvermögen verschiedenartig gereinigter Baumwollwaren*. (Vergl. S. 348.) Vf. untersuchte das Verhalten von Baumwollwaren gegenüber W. Alle Bestst. wurden nach den in Färber-Ztg. 27. 193; C. 1916. II. 615) beschriebenen Verff. ausgeführt. Die Ergebnisse werden folgendermaßen zusammengefaßt. Die Bestst. der Netz- u. Filtrierfähigkeit u. des Durchlässigkeitsvermögens der Baumwollwaren geben Anhaltspunkte für die Beurteilung ihrer Verwendungsfähigkeit in der Färberei, Druckerei und Appretur. Nach der Vorentslichtung netzt das Gewebe nicht ausreichend. Bessere Resultate als die Vorentslichtung gibt das Bäuhen mit Sodalsgg. und noch bessere die Ätznatronbäuung. Je besser die Fette aus der Ware entfernt sind, desto leichter nimmt die Baumwolle W. auf; die Ggw. von Holzgummi ist hierfür mitentscheidend, denn dieser ist dem Netzen, Filtrieren und der Durchlässigkeit ebenfalls stark hinderlich. Das Chlorieren, insbesondere das w. und damit in Verb. das saure Chlorieren, befreit die Cellulose von dem nach der Halbäuhe zurückgebliebenen Holzgummi. Die Zerstörung des Holzgummis beginnt im ersten Stadium der Chlorierung, so daß anzunehmen ist, daß das Chlorieren zunächst die Verunreinigungen und erst später die Cellulose angreift. Halbgebäuhte chlorierte Stoffe enthalten fast keine Stärke mehr, relativ wenig Holzgummi, dagegen genügend Fett, um verraucht werden zu können. Halbgereinigte Waren sollen nicht bis zu hoher Temp. getrocknet werden, sonst wird der Stoff durch W. schlecht benetzt und durchdrungen. Nach längerem Lagern der Gewebe vor ihrer Weiterverarbeitung entstehen Veränderungen aller Fremdkörper zuungunsten der Verwendungsfähigkeit der Waren. (Färber-Ztg. 27. 321 bis 326. 1/11. 1916.) SCHÖNFELD.

**Hugo Schröder**, *Über Transformatorenöl. Eine Apparatur zu seiner Reinigung und Trocknung*. In Anbetracht der Wichtigkeit, die diese Öle erlangt haben, bespricht Vf. an Hand mehrerer Abbildungen zusammenfassend deren Darst. und Behandlung, insbesondere im Hinblick auf die hierfür erforderliche apparative Einrichtung und die Anforderungen, die an Transformatorenöle gestellt werden müssen. (Chem. Apparatur 3. 205—6. 10/12. 213—17. 25/12. 1916. Grimma.) RÜHLE.

**Franz Fischer und W. Glund**, *Notiz über die optische Aktivität von Tieftemperatur- und Steinkohlengenerator-teer*. Vf. berichten über einige Fälle von an Kohlenprodd. beobachteter optischer Aktivität, aus denen hervorgeht, daß beim Erhitzen von Koble auch auf über 450° die Aktivität der Destillate nicht immer verloren zu gehen braucht (vgl. PICTET, S. 196). Es hat sich gezeigt, daß bei den Prodd. der Tieftemperaturverkokung u. beim Steinkohlengenerator-teer die optische Aktivität erhalten blieb. Die Beobachtungen wurden an einer Saarkohle und an einer Koble aus dem niederrheinischen Gebiet gemacht. — Saarkohletieftemperatur-teer. Der Teer wurde bei 450—550° hergestellt und mit Wasserdampf destilliert. Der mit Dampf von 100° übergehende Teil zeigte keine Drehung. Die durch Dest. mit überhitztem Dampf bis 160° aufgefangene Fraktion wurde mit KOH u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandelt u. über Na destilliert. Das bei 200—250° übergehende Destillat wurde zwecks Reinigung mit fl. SO<sub>2</sub> bei —30 bis —40° behandelt u. die abgeschiedenen Krystalle von der Lsg. getrennt. Diese bilden bei Zimmertemp.



ein helles Öl, das nach Waschen mit W. und  $\text{NaHCO}_3$  fast farblos ist;  $\alpha$  (1 dm-Rohr) =  $+0,15^\circ$ . — In einem in ähnlicher Weise aus Generatorsteer erhaltenen Destillat wurde ebenfalls optische Aktivität beobachtet (0,1 bis  $+0,2^\circ$  im 2 dm-Rohr). Tieftemperatursteer aus rheinischer Kohle wurde mit überhitztem Wasserdampf destilliert, die die Drehung zeigenden Fraktionen werden vereinigt, mit fl.  $\text{SO}_2$  behandelt usw. und schließlich über Na fraktioniert destilliert. Dadurch reichert sich die Drehung in den oberen Fraktionen von  $+0,05$  auf  $+0,3^\circ$  an. Teeröl aus rheinischer Kohle zeigte nach Reinigung u. Dest. Drehungen von  $+0,1$  bis  $+0,2^\circ$ . Nach Fraktionieren und Reinigen mit fl.  $\text{SO}_2$  stieg die Drehung und erreichte in einer Fraktion (215—217°) den Wert  $+0,44^\circ$  (2 dm-Rohr). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 111—15. 31/1. 1917. [25/11. 1916]. Kaiser WILHELM-Inst. f. Kohlenforschung. Mülheim-Ruhr.) SCHÖNFELD.

Alex. Naumann, *Restlose Kohlenvergasung*. Es wird das Verf. der Dellwik-Fleischer Wassergasgesellschaft in Frankfurt a/M., das von DOLENSKY ausgearbeitet worden ist, besprochen und seine wirtschaftliche Bedeutung hervorgehoben. Das Verf. besteht in der restlosen Vergasung jeder Kohle bis auf unbrennbare Asche oder Schlacke, die in einem geeigneten Erzeuger vor sich geht unter Gewinnung von Teer und  $\text{NH}_3$  als Nebenerzeugnissen. Durch Einhaltung geeigneter Temperatur und Feuchtigkeit ist es leicht, für alle Kohlenarten die günstigsten Ent- und Vergasungsverhältnisse zu schaffen und beliebig auf gutes Gas oder hohen Öl-, sowie  $\text{NH}_3$ -Gewinn zu arbeiten. Das als Trigas bezeichnete Gas schwankt je nach der angewandten Kohleart in seiner Zus., z. B.:

	Gute Kohle	Nasse Braunkohle
H . . . . .	50%	41 %
$\text{CH}_4$ . . . . .	10 „	5,6 „
CO . . . . .	30 „	26 „
Schwere KW-stoffe . . . . .	1 „	0,4 „
$\text{CO}_2$ . . . . .	5 „	9 „
N . . . . .	4 „	18 „

(Chem.-Ztg. 41. 6—8. 3/1. Gießen.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 6r. Nr. 296391 vom 18/3. 1914. [1/2. 1917].

Gottfried Jakob, München, *Reinigungsmasse für Schläuche, Leitungen und Gefäßwandungen* aus einem Gemisch von kurzen Borstenstückchen mit einer spezifisch annähernd gleich schweren Trägermasse, wie z. B. Leinen- oder Baumwollfasern.

Kl. 6r. Nr. 296392 vom 28/6. 1914. [1/2. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 296391; vgl. vorsteh. Ref.)

Gottfried Jakob, München, *Reinigungsmasse für Schläuche, Leitungen und Gefäßwandungen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägermasse an Stelle der kurzen Borstenstückchen Strohsehnitt, Getreidespelzen o. dgl. und für scharfe Reinigung auch Bimssteinmehl u. dgl. enthält.

Kl. 10b. Nr. 296500 vom 23/6. 1914. [10/2. 1917].

Albert Lang, Karlsruhe, Baden, *Verfahren zur Herstellung von Glüh- oder*  
XXI. 1. 36

*Brennmassen aus Gemischen von staubförmig gepulverten Metallen oder Metalloiden mit fein gepulverten Oxyden, Sulfiden oder anderen Schwefel- und Sauerstoffträgern und inerten Stoffen.* Es werden Metalle oder Metalloide in Staubform mit Schwefel oder Sulfiden, oder mit Oxyden, Superoxyden und Sauerstoff abgebenden Salzen, die ebenfalls fein pulverisiert sind, u. mit Glaswolle, Schlackenwolle, Asbestfasern oder anderen anorganischen Fasern so lange getrommelt, bis diese mit Staub der genannten Stoffe gleichmäßig überzogen sind. Oder es werden die Sauerstoff- oder Schwefelträger allein mit der mineralischen Wolle getrommelt, und der entstehende filzähnliche Körper mit fl. Brennstoffen getränkt.

**Kl. 10 a. Nr. 296539** vom 3/7. 1914. [10/2. 1917].

**Peter Schröder, Hamburg, Verfahren zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen und reiner Kohle aus bitumöser Braunkohle.** Es wird rohe Braunkohle mit h. W. allein oder nach Zusatz von Alkalisalzen in Schlagsmühlen in kolloidaler Form gelöst. Die Lsg. wird filtriert, das Filtrat mit schwacher Mineralsäure behandelt. Die kolloidalen Teile koagulieren und fallen aus, während die unorganischen Bestandteile in die Lsg. übergehen (vgl. Pat. 295296; C. 1916. II. 1204). Es wurde gefunden, daß es möglich ist, das Prod. schon bei 500° zu verschwelen, und zwar mit überhitztem Wasserdampf. Dabei erhält man eine Ausbeute von 18—30% an überdestillierten teils fl., teils gasförmigen und festen Kohlenwasserstoffen und als Rückstand eine fast chemisch reine Kohle. An Stelle von Wasserdampf können beliebige andere Gase, Kohlenwasserstoffdämpfe o. dgl., welche bis auf 500° erhitzt sind, verwendet werden. Die Behandlung geschieht am besten bei einem Überdruck von 50 Atmosphären.

**Kl. 12 g. Nr. 296637** vom 30/5. 1914. [15/2. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 293848; C. 1916. II. 530.)

**Hans Karplus, Berlin, Verfahren zur Herstellung kolloidaler Lösungen in mit Wasser nicht mischbaren organischen Substanzen.** Man läßt den Stoff, welcher in den organischen Substanzen kolloidal gelöst werden soll, gleichzeitig mit einer organischen Verb., die in der als Dispersionsmittel gewählten organischen Substanz l., quellbar oder fein verteilbar ist, bezw. in Ggw. jener organischen Verb. in einer Lsg. entstehen und beide gemeinsam als Niederschlag sich abscheiden. Den Nd., der den kolloidal zu lösenden Körper enthält, trennt man von der Fl. ab, entfernt das W. in bekannter Weise u. vermischt schließlich den Nd. mit den organischen Substanzen. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Herst. einer kolloidalen Lsg. von Kalomel in fl. Paraffin.

**Kl. 12 i. Nr. 296483** vom 27/10. 1914. [10/2. 1917].

**Emil Podszus, Neukölln, Verfahren zur Herstellung von reinem Bor in zusammenhängenden Körpern und als Pulver,** dadurch gekennzeichnet, daß ein Borhalogenid, z. B. Borchlorid, in der Hitze auf ein Metall der Eisen- oder der benachbarten Gruppen des periodischen Systems, das ein flüchtiges Halogenid bildet, zur Einw. gebracht wird.

**Kl. 12 o. Nr. 296446** vom 13/2. 1914. [1/2. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 295767; C. 1917. I. 293.)

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Darstellung von Acylderivaten der Aminonaphthole und deren Sulfosäuren,** darin bestehend, daß man an Stelle der 2,5,7-Aminonaphtholsulfosäure andere Aminonaphtholsulfosäuren anwendet oder Acetyl-2,3-oxynaphthoesäurehalogenid mit Aminonaphtholen kondensiert u. dann die Acetylgruppe abspaltet. Die Prodd. zeigen wie diejenigen

des Hauptpat. die wertvolle Eigenschaft der Affinität zur vegetabilischen Faser und Seide. — Aus *2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure* u. *Acetyl-2,3-oxynaphthoesäurechlorid* erhält man über die *Acetyl-2,3-oxynaphthoyl-2-amino-8-naphthol-6-sulfosäure* die *2,3-Oxynaphthoyl-2-amino-8-naphthol-6-sulfosäure* (hellgraue Krystallmasse), deren Natriumsalz aus konz. Lsg. als gelblicher Nd. beim Erkalten aus der durch Verseifung der Acetylverb. mit Natronlauge erhaltenen Lsg. ausfällt. — Die aus dem sauren Natriumsalz der *1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure* dargestellte *2,3-Oxynaphthoyl-1-amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure* ist eine graue Krystallmasse. — Aus *1-Amino-7-naphthol* und *Acetyl-2,3-oxynaphthoylchlorid* unter Zusatz von wss. Soda-lsg. wird *Acetyl-2,3-oxynaphthyl-1-amino-7-naphthol*, ein graues Pulver, F. 198—200°, erhalten. Beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht daraus *2,3-Oxynaphthoyl-1-amino-7-naphthol*, F. 216—217°, in wss. Sodalösung in der Wärme oder in verd. Natronlauge l. mit gelber Farbe.

Kl. 12o. Nr. 296495 vom 13/1. 1914. [10/2. 1917].

J. D. Riedel Aktiengesellschaft, Berlin-Britz, *Verfahren zur Darstellung von Ricinstearolsäuredijodid* aus *Ricinstearolsäure* und Jod, dadurch gekennzeichnet, daß man die Jodierung in Ggw. von *wässriger Essigsäure* ausführt. Man erhält nach Entfernung von etwas überschüssigem Jod durch Krystallisation der Reaktionsmasse und Ausfällen der Mutterlauge mit W. festes, nahezu farbloses Dijodid, das leicht umkrystallisiert werden kann. Das Produkt soll therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12g. Nr. 296501 vom 4/3. 1915. [10/2. 1917].

(Zus.-Pat. zu Nr. 296035; C. 1917. I. 351.)

Franz von Hemmelmayr, Graz, Österr., *Verfahren zur Darstellung einer Dicarbonsäure des 1,5-Dioxynaphthalins*, darin bestehend, daß man die Einw. von festen Bicarbonaten auf das *1,5-Dioxynaphthalin* bei Ggw. indifferenten Suspensions- oder Verdünnungsmittel, zweckmäßig unter Rühren, vornimmt.

Kl. 17b. Nr. 296430 vom 30/5. 1916. [5/2. 1917].

Gustav Voigtmann, Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum beschleunigten Gefrieren von Eisstücken*, dadurch gekennzeichnet, daß poröse, mit W. gefüllte Körper der Gefrierluft ausgesetzt werden, zu dem Zwecke, der Gefrierluft eine möglichst große Wasseroberfläche darzubieten.

Kl. 21b. Nr. 296397 vom 21/11. 1915. [7/2. 1917].

Hellesens Enke & V. Ludvigsen, Kopenhagen, *Verfahren, galvanische Elemente mit Zinkanode und alkalischem Elektrolyten haltbar zu machen*. Das Verf. besteht darin, vor der Fertigstellung des Elements oder, besonders bei geschlossenen Elementen, vor dem Schließen des Elements dem Elektrolyten einen Gehalt an Alkalizinkat zu erteilen. Dies läßt sich erreichen z. B. durch unmittelbare Zugabe von Alkalizinkat oder von Zinkoxyd oder von einem Oxydationsmittel, z. B. einem Hypochlorit, oder durch Durchleitung von Strom, durch Kurzschluß usw. Die zur Vermeidung der Auflösung von Zink erforderliche Zinkatkonzentration hängt von der Reinheit des Zinks ab, ist aber im allgemeinen, im Vergleich mit der angewandten Alkalikonzentration, nur gering, z. B. 2—8 Äquivalentprocente der letzteren.

Kl. 21g. Nr. 296447 vom 28/10. 1913. [9/2. 1917].

Josef Heinrich Reineke, Weimar, *Verfahren zum Zünden von Sprengschüssen, besonders in Bergwerken*. Es werden zur Zündung Wechselströme hoher Frequenz benutzt.

**Kl. 22c. Nr. 296543** vom 12/10. 1915. [10/2. 1917].

**Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, Schweiz, Verfahren zur Darstellung von Chromverbindungen der Galloxyaninreihe.** Es wurde gefunden, daß man die Farbstoffe der Galloxyaninreihe durch Behandlung mit Chromoxydsalzen, bezw. chromsauren Salzen in wss. Lsg. oder Suspension in Chromverbb. überführen kann, welche die Eigenschaft besitzen, sich direkt, ohne Zuhilfenahme von Beizen auf der Faser (insbesondere im Baumwoll-, Woll- und Seidendruck), fixieren zu lassen, wobei sie lebhaftere Nuancen von gleichen Echtheitseigenschaften liefern, wie sie bisher mit den als Ausgangsmaterialien dienenden Galloxyaninfarbstoffen selbst unter Mitverwendung von Beizen (Chromacetat, Chromfluorid usw.) erzeugt wurden. Die Herst. der Chromverbb. erfolgt in der Weise, daß man auf die wss. Lsg. oder Suspension des Galloxyanins und seiner Derivate (sei es in Form der Chlorhydrate) eventuell unter gleichzeitiger Mitverwendung von Natriumacetat oder von Natriumacetat und Essigsäure, Chromoxydsalze (Chromfluorid, Chromchlorid, Chromsulfat, Chromacetat usw.), bezw. chromsaure Salze bis zur völligen Umwandlung einwirken läßt. Die gebildeten Chromverbb. scheiden sich aus der Reaktionsmasse meistens sofort, eventuell nach dem Erkalten in kristallinischer Form ab. Die Chromverbb. können durch Reduktion in Leukoverbb. übergeführt werden.

**Kl. 22i. Nr. 296522** vom 31/10. 1914. [10/2. 1917].

**Aktiengesellschaft für chemische Produkte vorm. H. Scheidemandel, Berlin, Verfahren, gelatinierende Substanzen mehr oder weniger fein zu verteilen,** dadurch gekennzeichnet, daß man deren bei entsprechender Abkühlung zur Erstarrung gelangende Lsgg. in mit ihnen nicht oder so gut wie nicht mischbare Kühlflüssigkeiten, wie Bzl., Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, Bzn., Schwefelkohlenstoff, Benzylalkohol usw., eintreten läßt.

**Kl. 26a. Nr. 296465** vom 11/3. 1915. [9/2. 1917].

**Hollandsche Residgas Maatschappij Systeem Rincker-Wolter, Rotterdam, Holland, Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Ölgas in Generatoren bei Gegenwart von Wassergas,** dadurch gekennzeichnet, daß von zwei Generatoren der eine mit Luft von unten nach oben, und mit dessen Generatorgasen und frischer Luft von oben nach unten warmgeblasen wird, worauf in diesen das Öl von oben und in den ersten Wasserdampf von unten eingeleitet und das erzeugte Wassergas mit dem Ölgas durch den zweiten Generator von oben nach unten geführt wird.

**Kl. 26a. Nr. 296466** vom 22/2. 1916. [8/2. 1917].

**Johannes Behrens, Bremen, Verfahren zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff aus Rohgasen** mit Hilfe von in der Kälte adsorbierender und in der Hitze wieder abspaltender poröser Kohle, gekennzeichnet durch künstliche Vorkühlung des Rohgases zwecks Verflüssigung der in demselben enthaltenen Dämpfe und Steigerung der Adsorptionsenergie der Kohle.

**Kl. 29b. Nr. 296609** vom 5/7. 1916. [15/2. 1917].

**Richard Blum, Berlin-Grünwald, und Max Buchner, Heidelberg, Verfahren zum Entschälen von Seidenkokons.** Durch Behandlung von Seidenkokons mit anorganischen, kolloiden Stoffen in Gelform, z. B. gallertartigem Aluminiumhydroxyd, wird das die Fibrinfäden des Kokons verklebende Sericin gel., worauf der Seidenfaden leicht aufgehaspelt werden kann.