

CHEMISCHES ZENTRALBLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

85. JAHRGANG (5. FOLGE. 18. JAHRGANG) 1914. I.

2476/II GH.
ZWEITES QUARTAL, APRIL BIS JUNI
SEITE 1321—2313.



EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

BERLIN,
KOMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN
1914.

GERMISCHES
ZENTRALBLATT

VERLAGSSTELLE
FÜR ALLE ZWISCHEN DEN NACHBAREN LÄNDERN

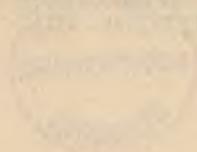
VERLAGSSTELLE FÜR DEN

DEUTSCHEN THEIL

DES KÖNIGREICHS SACHSEN



P. 52/14/Ib



VERLAGSSTELLE FÜR DEN SÜDLICHEN THEIL

VERLAG

VERLAGSSTELLE FÜR DEN NÖRDLICHEN THEIL

1891

Apparate.

Felix Jentzsch, *Das binokulare Mikroskop*. Bericht über binokulare (für zwei-
 äugigen Gebrauch eingerichtete) Mikroskope, ihre bisherige Bewertung, die geome-
 trische und physikalische Teilung der Strahlen, die hygienische Bedeutung der
 binokularen Beobachtung, die Überlegenheit des binokularen Sehens usw., sowie
 Beschreibung eines neuen, von den optischen Werken E. LEITZ in Wetzlar her-
 gestellten binokularen Mikroskops. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 30. 299—318. 20/1.
 1914. [16/11. 1913.] Wetzlar.)
 BLOCH.

F. Emich, *Notiz über das binokulare Mikroskop*. (Vgl. JENTZSCH, vorsteh. Ref.)
 Der Vf. berichtet über günstige Erfahrungen beim Arbeiten mit dem binokularen
 Mikroskop und gibt eine Anordnung an, wie auch bei weniger starken Okularen stärkere Ver-
 größerungen zu erhalten sind. Mit einem solchen, von C. REICHERT, optische Werke, Wien, ge-
 bauten Mikroskop läßt sich die *Brounsche Bewegung demonstrieren*, wenn man in eine ge-
 räumige, feuchte Kammer je ein Tröpfchen HCl und Piperidin bringt und das Präparat mittels
 eines Dunkelfeldkondensors oder mittels einer mit Sammellinse ausgestatteten Bogenlampe be-
 leuchtet. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 30. 487 bis 489. 3/3. 1914. [29/12. 1913.] Lab. f. allgem. Chem.
 Techn. Hochschule Graz.)
 BLOCH.

M. Hofsäss, *Apparat zur Bestimmung der Gasdichte*. Der App. (Fig. 25) beruht auf dem
 BUNSENSchen Ausströmungsprinzip. Er besteht aus der mittels der Hähne *b* und *c* verschließ-
 baren Röhre *d*, die am einen Schenkel ein abgekürztes Manometer *h* und die verschließbare
 Düse *i* trägt. In die Gasleitung eingeschaltet, wird der App. bei geschlossenem Hahn *l* in der
 Richtung der Pfeile durchströmt. Zur Dichtebest. wird der Hahn *l* geöffnet u. *b* u. *c* geschlossen.
 Öffnet man nun mehr *e*, so strömt das dem Überdruck gegen die Atmosphäre ent-
 sprechende Gasvol. durch *i* aus, wobei die Manometerflüssigkeit fällt. Die Fallzeit
 wird mittels Stoppuhr bestimmt u. ist das Maß der Dichte. Um die Ausrechnung
 zu umgehen, ist die untere Marke des Manometers verschiebbar und wird bei der
 Best. der Ausflußzeit der Luft derartig eingestellt, daß diese genau 2 Minuten
 beträgt. In der Gleichung $d_2 = \frac{t_2^2}{t_1^2}$ nimmt dann der Nenner konstanten Wert an,

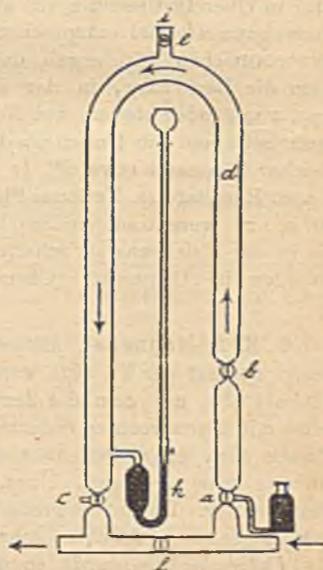


Fig. 25.

und die verschiedenen Gasen entsprechenden relativen D.D. können im voraus berechnet werden. Der Dichtemesser wird von der Firma C. DESAGA, Heidelberg, geliefert. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 136. 3/3. [5/2.] Karlsruhe.) JUNG.

Alfred Eisenstein, *Über zwei Laboratoriumsapparate (Viscosimeter und Filtrationsapparat)*. Vortrag über den Viscositätsbegriff und über alle früher und jetzt gebrauchten App. zur Best. der Viscosität, sowie über den Filtrationsapp. von EISENSTEIN und ZIFFER (Chem.-Ztg. 33. 1330; C. 1910. I. 709). (Österr. Chem.-Ztg. [2] 17. 31—32. 15/2. [24/1.*]) JUNG.

Walther Meissner, *Über die in der Reichsanstalt und im National Physical Laboratory angestellten vergleichenden Untersuchungen über Zähigkeitsmesser*. Um Grundlagen für die Vereinheitlichung der Zähigkeitsmessungen zu schaffen, wurde in der physikalisch-technischen Reichsanstalt der Einfluß fehlerhafter Abmessungen auf die Angaben des ENGLERSchen Zähigkeitsmessers ermittelt und sodann eine vergleichende Unters. über die Zähigkeitsmesser nach REDWOOD und SAYBOLD angestellt (vgl. MEISSNER, Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 202; 19. 30; C. 1910. II. 995; 1912. I. 1249). Die zulässigen Abweichungen der Dimensionen des ENGLERSchen App. haben einen zu berücksichtigenden Einfluß auf die Angaben des App. Es ergab sich, daß die Ausflußzeit von 200 ccm W. von 20° zufolge der zulässigen Dimensionsfehler um $\pm 3\%$ vom normalen Wert abweichen kann. Diese Resultate sind in Übereinstimmung mit einer im Original entwickelten, der ÜBBELOHDESchen Umrechnungsformel entsprechenden Formel. Die vergleichende Unters. mit dem REDWOODSchen App. ergab, daß nach den in der Reichsanstalt gefundenen Resultaten die Beziehung, in der die Angaben des ENGLERSchen und REDWOODSchen App. zueinander stehen, bei 20° Flüssigkeitstemp. eine andere ist, als bei 50°, und zwar betragen die Unterschiede in den Werten von $E:R$ oder $\tau_c:\tau_r$ bei Fl. gleicher Zähigkeit etwa 6% (τ = Ausflußzeit der Fl.). Die von HIGGINS veröffentlichten Resultate (s. National Physical Laboratory, Collected Researches 11) ergaben für $\tau_c:\tau_r$ wesentlich andere Werte; diese sind bei 20° um etwa 6% größer, als die in der Reichsanstalt erhaltenen Werte, und um etwa 12% größer bei 50° (vgl. Tabellen im Original). (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 21. 28—32. Februar.)

SCHÖNFELD.

G. K. A. Nonhebel, *Mitteilungen aus dem Laboratorium*. An der *Gerberschen Zentrifuge* hat der Vf. eine wagerechte Schnurscheibe anbringen lassen. Auf demselben Fuße, auf dem die Zentrifuge befestigt ist, ist eine wagerechte Brückenachse mit 2 senkrechten Schnurscheiben angebracht worden. Diese Schnurscheiben können sich ganz frei über die Brückenachse bewegen. Es wird dadurch die Reibung sehr verringert. Über die 3 Scheiben läuft eine Schnur zu einem $\frac{1}{10}$ Pf.-Elektromotor. Durch die große Motorgeschwindigkeit ist man imstande, abgerahmte u. homogenisierte Milch in sehr kurzer Zeit auf ihren Fettgehalt zu untersuchen. — Als *Unterschichtungsgerät* empfiehlt der Vf. eine U-förmige Röhre mit ungleich langen Schenkeln. In dem kürzeren Schenkel befindet sich auf halber Höhe ein Hahn. Man gibt die schwerere Fl. in den längeren Schenkel, bis die Bohrung des Hahns gerade mit der Fl. gefüllt ist. Die leichtere Fl. gießt man in den kürzeren Schenkel und öffnet den Hahn. Die schwerere Fl. soll die leichtere ein wenig emporheben; man erhält auf diese Weise eine scharfe Grenzlinie. (Pharm. Zentralhalle 55. 215—16. 5/3.; Pharmaceutisch Weekblad 50. 1437—39. 20/12. 1913. Middelburg.)

SCHÖNFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Alfred Reis, *Über die Bedeutung der Eigenfrequenzen in der Chemie*. Vf. erörtert den Begriff der *Eigenfrequenzen* der Stoffe und ihren Zusammenhang mit den Eigenschaften und Veränderungen der Materie. Folgende Probleme finden eingehende Darst.: die Wechselwrg. zwischen strahlender Energie u. Resonatoren in materiellen Systemen (Absorption, Reflexion, Dispersion, Fluoreszenz, lichtelektrischer Effekt, chemische Lichtwrgg.), die Bedeutung der Quantentheorie für das Gebiet der Eigenfrequenzen, die Modifizierung der kinetischen Theorie durch Einführung der Eigenfrequenzen und die Art des Aufbaus der Materie aus Resonatoren (Schwingungen von Atomen und Atomgruppen, von Valenzelektronen und von „inneren“ Elektronen). (Die Naturwissenschaften 2. 204—10. 27/2. Berlin.)

BUGGE.

Gregory Paul Baxter, *Einundzwanzigster Jahresbericht der Atomgewichtskommission. Über die während des Jahres 1913 veröffentlichten Bestimmungen*. (Vgl. S. 95 u. 514.) Besprechung der mitgeteilten Arbeiten über Atomgewichtsbestat. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 457—66. März. [6/2.])

BLOCH.

F. Soddy, *Das periodische System der Elemente*. Vf. schlägt folgendes Schema (siehe Fig. 26) zur Darst. des *periodischen Systems der Elemente* vor, das besser als

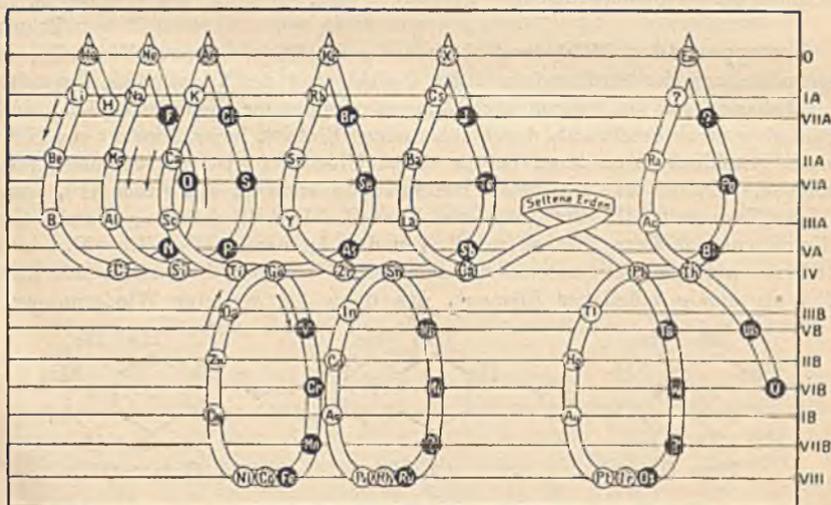


Fig. 26.

die sonst üblichen Anordnungen die Änderungen der chemischen Eigenschaften aufeinander folgender Elemente berücksichtigt. Die positiven Elemente (weiße Scheiben) sind über der Bildebene, die negativen (schwarze Scheiben) unter der Bildebene, die neutralen (schraffierte Scheiben) in der Bildebene liegend gedacht. (Le Radium 11. 6—8. Jan. Glasgow. Univ. Chem.-Phys. Lab.)

BUGGE.

Otto Hönigschmid, *Über Atomgewichte der Radioelemente und die Einordnung derselben in das periodische System*. (Vortrag, gehalten in der außerordentlichen Generalversammlung des Vereins österreichischer Chemiker am 6. Dez. 1913.) Vf.

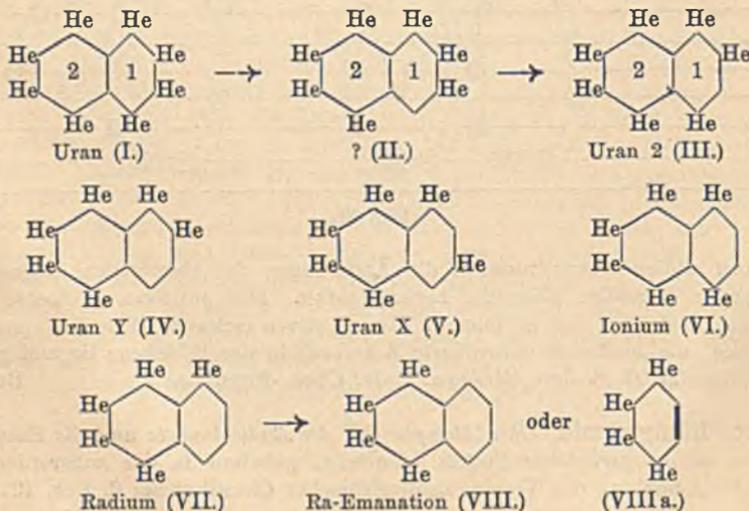
bespricht den Zerfall der Radioelemente u. erläutert die Methoden zur Berechnung des At.-Gew. des *Radiums*. Vom Blei ausgehend, gelangt man zu dem Wert 227,1, vom Uran ausgehend, zu dem Wert 226,42. Die Differenz zwischen beiden Zahlen dürfte nach Ansicht des Vfs. darauf zurückzuführen sein, daß das At.-Gew. des Urans etwas niedriger ist als der jetzt angenommene internationale Wert. Der experimentell gefundene Wert für das At.-Gew. des Radiums (225,97), der sich noch um 0,02 erhöht, wenn man nach den Berechnungen von SWINNE die Änderung der Masse beim radioaktiven Zerfall auf Grund des Relativitätsprinzips in Betracht zieht (225,99), läßt sich zurzeit weder mit dem derzeitigen At.-Gew. des Urans, noch mit dem des Bleis in Einklang bringen. Der zweite Teil des Vortrags behandelt die Anschauungen, die hinsichtlich der Einreihung der Radioelemente in das periodische System von FAJANS, SODDY, RUSSEL u. a. entwickelt worden sind, sowie die Schlüsse, die sich aus diesen Anschauungen bezüglich der Natur der nicht aktiven Endprodd. der radioaktiven Reihen ergeben. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 17. 17—18. 1/2.)

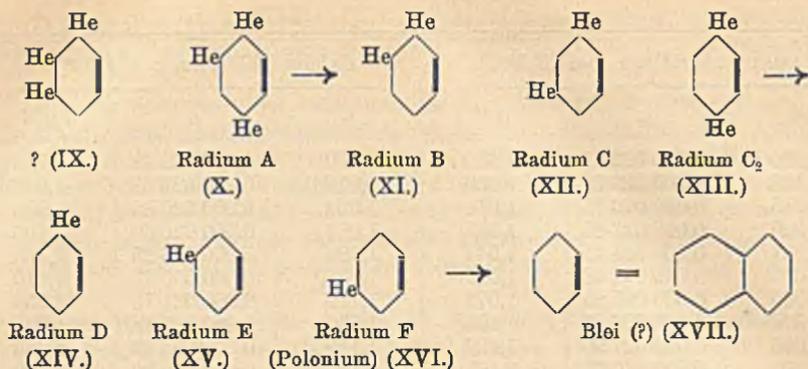
BUGGE.

Giuseppe Oddo, *Radioaktivität und Atome*. (Vortrag, gehalten am 22. Nov. 1913 zur Feier der Eröffnung des akademischen Jahres der Universität Pavia.) Vf. gibt einen Überblick über die Geschichte der Entdeckung der *Radioaktivität* und bespricht den jetzigen Stand unserer Kenntnisse auf dem Gebiet der Radioelemente, der Elektronen und der Quanten. Zum Schluß wird das Problem der *Struktur der Atome* gestreift (siehe folgendes Referat). (Gazz. chim. ital. 44. I. 200—18. 18/2.)

BUGGE.

Giuseppe Oddo, *Molekularstruktur der radioaktiven Atome*. Vf. stellt, unter Zugrundelegung der Strukturformel des Benzols und des Naphthalins, Formeln für die *Radioelemente* auf, deren Beziehungen zueinander sich nach dem Vorbild organischer Strukturschemata durch sukzessiven Eintritt, bezw. Austritt von Heliumatomen graphisch formulieren lassen. Dem Uranatom wird die Formel (I.) zugeschrieben. Durch Austritt eines Heliumatoms entsteht ein Atom (II.), welches in das „Isomere“ (III.) übergeht, das Uran 2. Die Eliminierung eines weiteren Heliumatoms im Kern 1 führt zur B. von drei Isomeren (IV—VI.). Durch Austritt eines weiteren Heliumatoms aus dem Kern 1 von (VI.) bildet sich das Radium (VII.) als einzig mögliches Element, das dann bei weiterer Wiederholung der





Eliminierung eines Heliumatoms in die Radiumemanation (VIII.) übergeht, deren 2. Kern jetzt heliumfrei ist; in vereinfachter Form läßt sich die Formel der Radiumemanation durch das Schema VIIIa. wiedergeben. — Im weiteren Verlauf des Zerfalls unter Heliumabgabe entstehen zunächst aus VIII. zwei Isomere (IX. und X.), von denen nur eins bekannt ist (Radium A). Bei der nächsten Abgabe von Helium sind drei Isomere zu erwarten (XI., XII., XIII.), die alle bekannt sind (Radium B, C und C₂). Schließlich resultieren die drei Isomeren Radium D, E u. F mit je einem Heliumatom (XIV., XV., XVI.), aus denen dann nach Entfernung des letzten Heliumatoms das nicht aktive Endprod. (XVII.) hervorgeht.

In ähnlicher Weise wie bei der Radiumreihe führt Vf. seine Hypothese auch schematisch bei der Thorium- und Aktiniumreihe durch. Wegen näherer Angaben über die Begründung seiner Annahmen, bezüglich neuer noch unbekannter Radioelemente, welche nach dieser „Strukturtheorie“ zu erwarten sind, u. über chemische Analogien, welche mit dieser Formulierung im Einklang stehen, muß im Original nachgelesen werden. In einem Anhang zur vorstehenden Arbeit wird auf die Tatsache aufmerksam gemacht, daß sehr viele Elemente ein At.-Gew. haben, das mehr oder weniger genau ein Multiplum des At.-Gew. des Heliums darstellt. (Gazz. chim. ital. 44. I. 219—35. 18/2. Pavia. Univ. Inst. f. allg. Chemie.) BUGGE.

Gervaise Le Bas, *Die Theorie der Molekularvolumina. I. Die Existenz additiver Beziehungen bei den Molekularvolumina.* (Vgl. Chem. News 104. 151. 166. 187. 199; C. 1912. I. 190.) Trägt man die Atomvolumina der Elemente nach ihren Atomgewichten auf, so zeigt sich, daß die Elemente derselben Valenz auf denselben Kurven liegen. Die Kurve der einwertigen Elemente liegt unter derjenigen der zweiwertigen, die wieder unter derjenigen der dreiwertigen liegt usw. Daraus geht hervor, daß das Atomvolumen nicht nur eine Funktion des Atomgewichts, sondern auch der Wertigkeit ist. Andererseits ist das Volumen von der Art der Bindung und von einem Wechsel der Valenz weitgehend unabhängig. Es wird dann gezeigt, daß bei den Molekularvolumina ein zweifelloser additiver Faktor vorhanden ist, obgleich die KOPPSche additive Theorie unhaltbar ist. Es wird dann an einer großen Anzahl von Verbb. gezeigt, daß die beobachteten und die additiv berechneten Molekularvolumina gut zusammenfallen. (Philos. Magazine [6] 27. 344 bis 356. Februar.) MEYER.

W. J. Walker, *Über die Beziehung zwischen Viscosität, Dichte und Temperatur bei Salzlösungen.* Es wurde die D., die Viscosität u. der „kinematische Koeffizient“ der Viscosität für Natrium- und Calciumchloridlsgg. verschiedener Konzentration bestimmt:

Natriumchloridlsgg. bei 62,5° F.			Calciumchloridlsgg. bei 63° F.		
d	μ	μ/d	d	μ	μ/d
1,000	0,000 022 65	1,000	1,000	0,000 022 48	0,993
1,008	0,000 023 00	1,009	1,0188	0,000 023 58	1,022
1,015	0,000 023 35	1,016	1,054	0,000 025 86	1,083
1,025	0,000 023 80	1,025	1,063	0,000 026 60	1,106
1,037	0,000 024 45	1,041	1,084	0,000 028 55	1,163
1,058	0,000 025 48	1,062	1,1029	0,000 030 20	1,210
1,065	0,000 025 80	1,071	1,115	0,000 031 70	1,256
1,078	0,000 026 85	1,100	1,130	0,000 033 18	1,295
1,095	0,000 027 90	1,126	1,149	0,000 035 55	1,365
1,115	0,000 030 35	1,165	1,165	0,000 038 00	1,425
1,142	0,000 032 50	1,255	1,184	0,000 041 80	1,523
1,170	0,000 036 55	1,378	1,2078	0,000 050 60	1,850

Bei den NaCl-Lsgg. läßt sich die Beziehung zwischen μ und d durch die Gleichung: $\mu = 0,000\ 022\ 65 + 0,000\ 042\ 8 (d - 1) + 0,000\ 228 (d - 1)^2$ wiedergeben. Es wird dann eine noch allgemeinere Gleichung von der Form $(d - 1)^n = A \left(1 - \frac{\mu'}{\mu}\right)$ geprüft, in der n eine von der Temp. abhängige Konstante und μ' die Viscosität des W. bei der betrachteten Temp. ist. Für Natriumchloridlsgg. lautet die Gleichung: $(d - 1)^{1,4 - 0,004 t} = A \left(1 - \frac{\mu'}{\mu}\right)$, während für die Calciumchloridlsgg. $n = 0,95 - 0,002 t$ ist. A hängt ebenfalls von der Temp. ab, u. zwar ist für NaCl $\log A = -0,6790 + 0,003\ 74 t$, für CaCl₂ $\log A = -0,3580 + 0,0005 t$. (Philos. Magazine [6] 27. 288—97. Februar. University College Dundee.) MEYER.

Gustav Wegelin, *Über die Herstellung kolloider Lösungen durch mechanische Zerteilung*. Da die kolloiden Lsgg. als mehrphasige Gebilde, als Zerteilungen von Stoffen geringerer Teilchengröße in einem Lösungsmittel erkannt sind, so muß es hiernach möglich sein, durch fortgesetzte mechanische Zerteilung, durch bloßes Zerreiben und Pulverisieren zu kolloiden Lsgg. zu gelangen. Eine ganze Reihe von Stoffen läßt sich durch bloßes Zerreiben in einer Achatschale in die kolloide Form überführen. Sehr geeignet ist die geschmolzene Vanadinsäure, die man am besten unter W. zerreibt; dann auch Silicium, Antimon, Wolframsäure, Titansäure, Molybdänsäure und Vanadintrioxyd. In den meisten Fällen genügt es, den Stoff $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde. zu zerreiben, um zu einem Prod. zu gelangen, welches mit W. eine trübe Lsg. ergibt, die größtenteils durch ein Barytfilter hindurchläuft. Durch Kochsalz werden diese Kolloide rasch ausgeflockt. Beim Vanadintrioxyd bleibt die Lsg. aber auch nach dem Ausflocken noch etwas gelb gefärbt, vor allem, wenn die Lsg. kurz nach dem Ausflocken filtriert und gesondert von dem Niederschlage aufbewahrt wird. Auch Stärke läßt sich nach der Zerreibemethode in eine wasserlösliche Form überführen. Nicht geeignet für die Verreibemethode sind duktile Metalle, sowie Selen, Tellur, Graphit, Schwefel, violettes Chromchlorid, Calciumfluorid, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Bleisuperoxyd und Zinkoxyd.

Die Zerreibemethode macht es wahrscheinlich, daß bei verschiedenen der hier dargestellten Kolloide eine kristallinische Beschaffenheit der dispersen Phase vorliegt. (Kolloid-Zeitschrift 14. 65—69. Febr. 1914. [17/11. 1913.] Dresden. Inst. f. Elektrochemie u. physik. Chemie.) MEYER.

Louis Brunet, *Der gegenwärtige Stand der Frage der Passivität der Metalle*.

Kurzer Überblick über diese Frage und die bisherigen Verss. zu ihrer Klärung. (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 66—72. 1/3.) DÜSTERBEHN.

Günther Schulze, *Die Beziehung der Passivität zur Erscheinung der elektrolytischen Ventilwirkung*. Zusammenfassung der früheren Arbeiten über Ventilwrkg. (vgl. z. B. Ann. der Physik [4] 41. 593; C. 1913. II. 561 und früher). Der Vf. kommt zu dem Schluß: Ventilwrkg. wird durch eine nichtleitende, relativ dicke Schicht mit eingelagerter Gashaut verursacht, Passivität durch eine leitende Schicht molekularer Dicke, mit einer ebenfalls molekularen Gashaut darauf. (Chem. News 109. 111—13. 6/3. 1914. Vortr. vor der Faraday Soc. [12/11.* 1913.]) SACKUR.

Pierre Weiss, *Über die Natur des Molekularfeldes*. Im wesentlichen schon früher referiert; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 1836; C. 1913. II. 648; 1914. I. 734 u. 735. (Annales de Physique [9] 1. 134—62. Februar.) BUGGE.

A. Schidlof und A. Albert, *Unabhängigkeit der Hysteresis bei hohen Wechselzahlen von der Geschwindigkeit der Änderungen des magnetisierenden Feldes*. Vf. gelangen mit Hilfe einer gegen früher verbesserten Versuchsanordnung zu denselben Resultaten, wie GUYE und SCHIDLOF (vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 19. 159; C. 1905. I. 918): die Energieverluste, welche auf die magnetische Hysteresis bei hohen Wechselzahlen zurückzuführen sind, erwiesen sich als unabhängig von der Frequenz des magnetisierenden Stromes. Dies Ergebnis bezieht sich auf Magnetisierungszyklen, deren Maximalfeld das gleiche ist. Verwendet man einen Kern aus Eisendrähten, die genügend fein sind, so daß die Wrkg. der FOUCAULTSchen Ströme vernachlässigt werden kann, so konstatiert man keinerlei magnetischen Viscositätseffekt. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 37. 117—32. 15/2. 1914. [August 1913.] Genf. Univ. Lab. f. Physik.) BUGGE.

Engène Darmois und Maurice Leblanc jun., *Über das Funktionieren des Quecksilberdampf-Wechselstrombogens*. Vf. machen Angaben über Energieverbrauch und Nutzeffekt des von ihnen erhaltenen Quecksilberbogens durch Wechselstrom (vgl. S. 940). Bei konstantem Druck nimmt e , die Spannung an den Enden des Bogens, mit der Länge des Bogens zu; von einer bestimmten Länge ab erlischt der Bogen. Die Zündung des Bogens erfolgt um so leichter, je größer der Strom, und je kleiner die freie Elektrodenoberfläche ist. Eine Verminderung des Druckes des Hg-Dampfes gestattet, die angewandte Potentialdifferenz zu vermindern; der Nutzfaktor wird hierdurch aber kaum verändert. Eine Erhöhung des Druckes über Atmosphärendruck kommt in der Wrkg. auf die im Bogen verbrauchte Spannung einer Erhöhung der Länge des Bogens bei konstantem Druck gleich. Experimentell läßt sich zeigen, daß die Steigerung des Druckes günstiger ist. Bezüglich der Form der Röhren ergab sich, daß gerade und weite Röhren gebogenen und engen vorzuziehen sind. Die nähere Diskussion dieser Resultate auf Grund von Betrachtungen über den Mechanismus des Bogens, insbesondere über die Rolle der Elektroden, entzieht sich einer kurzen Wiedergabe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 401—4. [9/2.*]) BUGGE.

Léon Kolowrat, *Tabellen radioaktiver Konstanten*. (Vgl. S. 858.) Eine tabellarische Zusammenstellung der numerischen Werte folgender Größen: λ (radioaktive Konstante), T (Halbwertszeit), a (Reichweite der α -Strahlen), μ_β (Al), μ_γ (Al) und μ_γ (Pb) (Absorptionskoeffizienten der β - u. γ -Strahlen in Al und Pb); ferner Angaben über At.-Geww. von Radioelementen, über die von ihnen entwickelten Wärmemengen, ihre Wertigkeit, über die Ladung und Geschwindigkeit der von

ihnen emittierten Strahlen, über die Zahl der von ihnen erzeugten Ionen etc.; endlich Daten für die Best. des Radiums u. seiner Prodd. (Gleichgewichtsmengen, Sättigungsströme, radioaktive Einheiten etc.). (Le Radium 11. 1—6. Jan.) BUGGE.

F. Croze, *Experimentelle Untersuchungen über die Emissionsspektren der gewöhnlichen Gase*. Vf. gibt eine ausführliche Zusammenfassung früherer Arbeiten unter genauer Beschreibung der angewandten Apparate und Versuchsbedingungen (vgl. S. 331 u. C. r. d. l'Acad. des sciences 154. 1410; 155. 1607; C. 1912. II. 480; 1913. I. 597). Die Ergebnisse werden im Original wie folgt resümiert: Auffindung und Messung von 98 Linien des zweiten Wasserstoffspektrums zwischen λ 6852 und 8029, von 31 Linien des elementaren Sauerstoffspektrums zwischen λ 5316 u. 7152, von 16 Banden der ersten positiven Gruppe des Stickstoffs (von denen die am wenigsten brechbare bei λ 9108 liegt) u. von 2 Banden des Kathodenspektrums des Sauerstoffs (Köpfe bei λ 6853 und 5007); Auflösung der negativen Banden des Sauerstoffs u. der intensivsten Banden der ersten positiven Gruppe des Stickstoffs in Linien, deren Wellenlängen gemessen, und deren Verteilung in Serien ermittelt wurde; Unters. der Verteilung der Linien des 2. Wasserstoffspektrums, die den Zeemaneffekt nicht geben, und Aufstellung von 8 arithmetischen Serien; Messung des Zeemaneffekts in dem 1. Spektrum des Wasserstoffs, bei den intensivsten Linien des 2. Spektrums, allen Linien des elementaren Sauerstoffspektrums und dem 1. Linienspektrum des Stickstoffs; Nachweis der Nichtexistenz des Zeemaneffekts bei den Banden der 2. positiven Gruppe und der negativen Gruppe des Stickstoffs, des SWANSchen Spektrums, des Kohlenoxyds und des Cyans (Gruppe λ 3883); Nachweis der Nichtexistenz des Zeemaneffekts bei den Endlinien der Banden des Cyans von KING, die zum ersten Male mittels des Funkens einer Selbstinduktion erhalten wurden; Messung des Zeemaneffekts an den aufgelösten Banden der ersten positiven Gruppe des Stickstoffs, deren Auflösbarkeit bisher zweifelhaft war; Bestätigung der Auflösbarkeit der Banden des Calciumfluorids. (Annales de Physique [9] 1. 35—96. Januar. 97—134. Februar.) BUGGE.

O. M. Corbino, *Findet in der Nachbarschaft einer Spektrallinie eines Metall-dampfes im elektrischen Feld anomale Doppelbrechung statt?* Diese infolge des Stark-Zeemaneffektes (vgl. J. STARK, S. 214) zu erwartende Erscheinung versucht Vf. vergeblich in einem Na- oder Ca-Gleichstrombogen nachzuweisen, der von Sonnen-, bezw. Bogenlicht durchstrahlt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 238—40. 15/2.) BYK.

Antonino Lo Surdo, *Direkte Beobachtung der Zerlegung der Spektrallinien vor der Kathode in einer sehr dünnen Röhre*. (Vgl. S. 941.) Die Anwendung enger Geißleröhren gestattet, starke elektrische Felder zu erzeugen, die eine größere Aufspaltung ergeben. Man kann diese dann z. B. bei H_{β} mit einem gewöhnlichen Spektroskop beobachten. Dabei war die Elektrodenspannung 7000 Volt, die Stromstärke 1,5 Milliampère, die Länge des Dunkelraumes vor der Kathode 2 mm. Durch Kreuzung von Spalt und Röhre gelangt nur die unmittelbare Nachbarschaft der Kathode zur Beobachtung, wo der Effekt am ausgesprochensten ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 252—53. 15/2. Florenz. Physik. Lab. d. Istituto di Studi superiori.) BYK.

Anorganische Chemie.

Jas. Lewis Howe, *Neuere Arbeiten auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*. Zusammenstellung der Literatur des Jahres 1913. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 230—47. Februar 1914. [2/12. 1913].) STEINHORST.

L. Holborn und M. Jakob, *Über die spezifische Wärme c_p der Luft zwischen 1 und 200 Atmosphären*. Die Vff. arbeiten nach der Strömungsmethode bei einer Mitteltemp. von 60°. Die Luft wurde in einem großen, vierstufigen Kompressor komprimiert und durchströmte dauernd das Calorimeter, das gleichzeitig elektrisch geheizt wurde. Aus der Temp. beim Eintritt und Austritt konnte in bekannter Weise die spezifische Wärme berechnet werden. Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

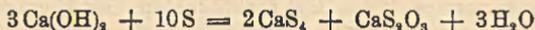
P (kg/qcm)	1	25	50	100	150	200
	0,2415	0,2490	0,2554	0,2690	2821	2925

Diese Werte stimmen nicht mit älteren Verss. von LUSSANA überein, dagegen sehr gut mit den Werten, die man aus dem JOULE-THOMSONSchen Effekt nach neuen Verss. von NOELL (Sitzungsber. Bayr. Akad. 1913. 113) berechnen kann. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 213—19. [12/2.*] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanstalt.)

A. Boutaric, *Über eine Beziehung zwischen der Absorption der Atmosphäre und der Menge des polarisierten Lichtes in dem vom Himmel zerstreuten Licht*. Vf. zeigt, daß für den größeren Teil der Sonnenstrahlen die Absorption, welche die Atmosphäre ausübt, in nahem Zusammenhange mit dem Betrage an polarisiertem Licht steht, der in dem zerstreuten Himmelslicht enthalten ist. Dies Resultat bestätigt die Anschauung, daß die Atmosphäre mehr durch Diffusion als durch selektive Absorption wirkt. Wenn die Atmosphäre vollkommen klar ist, kommt die Diffusion an den Molekülen selbst in Betracht, und die Menge des polarisierten Lichtes ist sehr beträchtlich (LORD LAYLEIGH). Liegen suspendierte Teilchen vor (Staub, W. etc.), so nimmt die Polarisation ab und die Absorption zu. Die selektive Absorption scheint sich nur auf bestimmte Teile des Spektrums zu erstrecken; beim Wasserdampf auf einen kleinen Teil des Infrarots, beim Sauerstoff auf das äußerste Rot, beim Ozon auf das Ultraviolett. (Le Radium 11. 15—26. Jan. Montpellier. Faculté des Sciences. Lab. de Phys.)

BUGGE.

Herman V. Tartar, *Die Reaktion zwischen Schwefel und Calciumhydroxyd in wässriger Lösung*. (Vgl. S. 222 u. Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 271; C. 1910. II. 1681.) Die primäre Rk. zwischen Calciumhydroxyd und Schwefel in erwärmter, wss. Lsg. findet nach der Gleichung:



statt. Wird Schwefel in Überschuß angewendet, so findet eine sekundäre Rk. statt, bei welcher sich das gebildete Tetrasulfid mit Schwefel zum Pentasulfid verbindet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 495—98. März. 1914. [25/12. 1913.] Chem. Lab. Oregon Agric. Experim. Station Corvallis. Oregon.)

BLOCH.

Fritz Sommer, *Studien über das Hydrazin und seine anorganischen Derivate. II. Die Monotropie des Hydrazinnitrats. (Mit einigen Bemerkungen über die Oxydation des Hydrazins)*. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 83. 119; C. 1913. II. 1647.) Es wird zuerst der Zerfall der Hydrazinnitrate diskutiert und die Oxydation des Hydrazins im allgemeinen besprochen. Die Verss. von BROWNE und SHETTERLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 1305; 30. 53; 31. 221 u. 783) kann man in den Satz zusammenfassen: Das Auftreten von Stickstoffwasserstoffsäure bei der Oxydation von Hydrazin ist ein scharfes Reagens darauf, ob sich während der Rk. intermediär salpetrige S. gebildet hat. Die Synthese von BROWNE und SHETTERLEY ist dementsprechend auf die bekannte CURTIUSSche Rk. der Einw. von salpetriger Säure

auf Hydrazin zurückzuführen, wie schon von SSABANEJEW (Ztschr. f. anorg. Ch. 20. 21) angenommen worden ist.

Zur Darst. des Hydrazinmononitrats, $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$, wurde Hydrazinbisulfat in wss. Lsg. mit Bariumnitrat in Hydrazinbisnitrat verwandelt, dann wurde mit Natriumbicarbonat neutralisiert, das Gemisch äquivalenter Mengen von neutralem Hydrazinnitrat und Natronsalpeter im Vakuum eingeeengt, nach Entfernung des abgeschiedenen Natronsalpeters im Vakuum zur Trockene eingedampft; im Gemisch wurde durch Erwärmen im Glycerinbad von $100\text{--}120^\circ$ das Hydrazinnitrat verflüssigt, der fl. Teil mittels Pipetten und Heber abgehoben, mit Methylalkohol extrahiert und umkristallisiert und die letzten Spuren Methylalkohol durch längeres Schmelzen im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Präparat hatte F. $70,71^\circ$ (korr.). Zwecks Auffindung bisher unbekannter polymorpher Formen des Mononitrats wurde die thermische und die dilatometrische Methode angewandt und auch die Löslichkeitskurve in W. aufgenommen; die Best. des gel. Hydrazinnitrats erfolgte durch Titration des Hydrazins mittels Jod in Bicarbonatlg. Die erhaltenen Resultate zeigen, daß von $+10^\circ$ aufwärts Umwandlungspunkte, welche auf das Vorhandensein von Enantiotropie schließen lassen könnten, nicht existieren. Wohl aber ist das Nitrat ein schönes Beispiel für die Erscheinung der Monotropie an einem anorganischen Salz. Bei den günstigen Versuchsbedingungen — man gelangt bereits mit Sicherheit zum Ziel, wenn man die Schmelze ca. 20 Minuten in einem sd. Wasserbad erhitzt — und bei dem augenfälligen Unterschied der beiden bei $62,09$ (korr.) und $70,71^\circ$ (korr.) schm. Modifikationen (feine Nadeln der labilen, werbe Spieße der stabilen) eignet sich dieses Salz hervorragend für Demonstrationzwecke, um so mehr, als es, mit dem homologen Ammoniumnitrat (F. 166°) in Parallele gestellt, auch ein deutliches Beispiel für die Abhängigkeit der Enantiotropie, bezw. Monotropie von der Lage des Schmelzpunktes darstellt. — 100 g wss. Lsg. enthalten bei 10° $63,63$ g, bei 15° $68,47$ g, bei $20,01^\circ$ $72,70$ g, bei $25,01^\circ$ $76,61$ g, bei $50,01^\circ$ $91,18$ g, bei $60,02^\circ$ $95,51$ g $\text{N}_2\text{H}_6\text{NO}_3$. In geschm. Zustand ist Hydrazinmononitrat in W. unbegrenzt l. wie Ammoniumnitrat, Salpeter u. Silbernitrat. (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 71—87. 27/2. 1914. [21/12. 1913.] Berlin N. Wissenschaftl. Chem. Lab.)

BLOCH.

Georges Claude, *Einfluß des Durchmessers auf die Potentialdifferenz an den Enden von Neonröhren. Eine Beobachtung in bezug auf Nordlicht.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 432; C. 1913. II. 1549.) Der Vf. hat früher gezeigt, daß bei konstanter Stromdichte der Potentialfall längs der Lichtsäule in Neonröhren, die bei einem Druck von ca. 2 mm Hg funktionieren, annähernd umgekehrt proportional dem Durchmesser der Röhren ist. Dieses Resultat konnte in einer Reihe von Verss. bestätigt werden, bei denen die Versuchsbereiche erweitert waren, und die Messung der Potentialdifferenzen mittels Hilfselektroden direkt an den Enden der Lichtsäule ausgeführt wurde. Als Folgerung ergibt sich aus dem gefundenen Resultat, daß der Potentialfall in Röhren von sehr großem Durchmesser sehr schwach oder gleich Null wird. Dieser Schluß ist von Interesse in Hinsicht auf die Erscheinungen des Nordlichtes, die als elektrische Entladungen von ungeheurem Querschnitt aufzufassen sind, zu deren Erzeugung nach obigem keine unwahrscheinlich hohen Potentialdifferenzen nötig wären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 479—82. [16/2.*])

BUGGE.

Hans Müller, *Über binäre Systeme, gebildet aus den Sulfaten der Alkalien und des Calciums.* Die neutralen Sulfate von K, Rb und Cs sind enantiotrop-dimorph, bei gewöhnlicher Temp. rhombisch [verzwillingt nach (110) und (130)], bei höherer (K_2SO_4 580° , Rb_2SO_4 649° , Cs_2SO_4 660°) hexagonal. Bei der Umwandlung findet mit steigender Temp. Dilatation statt. Der kubische Ausdehnungskoeffizient der

rhombischen Modifikation ist größer als der der hexagonalen. F.: K_2SO_4 1057°, Rb_2SO_4 1051°, Cs_2SO_4 995°, die Schmelzwärme nimmt in dieser Reihenfolge wenig, die Umwandlungswärme stark (bei Cs_2SO_4 fast = 0) ab. — Das System K_2SO_4 - $CaSO_4$ (das Erstarrungs- und Umwandlungsdiagramm der Mischungen siehe im Original, ebenso auch bei den weiteren Systemen). Es ist ein dimorphes Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ (optisch zweiachsig positiv, 2E etwa 300) vorhanden, welches in das Hydrat $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ übergeht. — Das System Rb_2SO_4 - $CaSO_4$ weist ebenfalls ein dimorphes Doppelsalz $Rb_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ aus, das im Dünnschliff aus einzelnen Balken von komplizierter Struktur besteht, einem Zeichen der Umwandlung, die auch beim Erhitzen an der plötzlichen Änderung der Interferenzfarben zu erkennen ist. — System Cs_2SO_4 - $CaSO_4$ mit dem dimorphen Doppelsalz $Cs_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ (F. 959°, Umwandlungspunkt 722°, Schmelz- und Umwandlungswärme gering). — System Na_2SO_4 - $CaSO_4$ mit dem Doppelsalz $4Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ in nur einer Modifikation (F. 944°), das in das Hydrat $4Na_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ übergeht. Glaubertit ist aus dem Schmelzfluß nicht zu erhalten. — Das System Li_2SO_4 - $CaSO_4$ enthält kein Doppelsalz und keine Mischkristalle. α - Li_2SO_4 hat F. 843°, den Umwandlungspunkt in β - Li_2SO_4 bei 572°. Der eutektische Punkt liegt bei 700° mit 18% $CaSO_4$. — Durch Zusammenschmelzen der äquimolekularen Mengen der beiden Komponenten wurde das Doppelsalz $Rb_2SO_4 \cdot Li_2SO_4$ erhalten, F. 730°, Schmelzwärme sehr groß. Beim Erhitzen im optischen Ofen ergab sich, daß das Doppelsalz enantiotrop dimorph ist. Über 142° verschwinden die Zwillinglamellen, und die senkrecht zur Bisektrix getroffenen Schlitze werden einachsig, tetragonal. — Das Doppelsalz $Cs_2SO_4 \cdot Li_2SO_4$, gleichfalls durch Zusammenschmelzen erhalten, zeigt nur eine Modifikation. F. 729° (Umwandlungspunkt vielleicht unterhalb der gewöhnlichen Temp.). Schmelzwärme sehr groß. Die Dünnschliffe sind zweiachsig positiv, mit kleinem, beim Erwärmen abnehmenden Achsenwinkel (bei 35° = 0). (N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. 30. 1—54; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 511—14. 24/2. Ref. SCHWANTKE.)

ETZOLD.

Adolf Wolters, *Das ternäre System $Na_2SO_4 + NaF + NaCl$* . Nur eine Komponente Na_2SO_4 ist dimorph, u. nur ein Doppelsalz, mit nur einem Umwandlungspunkt, existiert. Eine Mischbarkeit der 4 festen Phasen konnte nicht nachgewiesen werden. Das Diagramm siehe im Original. F. für $NaCl$ 797°, NaF 986°, Na_2SO_4 881°. Der Umwandlungspunkt von Na_2SO_4 liegt bei 233°. Der eutektische Punkt 65,5 Mol.-% $NaCl$, 34,5 Mol.-% NaF liegt bei 674°, der eutektische Punkt 46 Mol.-% Na_2SO_4 , 54 Mol.-% $NaCl$ bei 624°. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Umwandlungstemp. des α - Na_2SO_4 in β - Na_2SO_4 von der Konzentration der verschiedenen Gemische darstellt, verläuft fast horizontal, so daß praktische Mischkristalle von Na_2SO_4 mit $NaCl$ kaum gebildet werden. — $Na_2SO_4 \cdot NaF$ hat F. 781°, das Eutektikum α - $Na_2SO_4 + \alpha$ -Doppelsalz 743° mit 30 Mol.-% NaF . Eine Mischbarkeit dieser beiden festen Komponenten ist praktisch nicht vorhanden. Das Eutektikum Doppelsalz + NaF liegt bei 773° mit 61 Mol.-% NaF . Der Umwandlungspunkt des Doppelsalzes liegt bei 105°. Das Doppelsalz läßt sich aus wss. Lsg. bei 35° in Kristallen erhalten, tafelig nach der Basis, bei Temp. unter 105° mimetisch hexagonal, darüber hexagonal. — Das Eutektikum des Systems Doppelsalz + $NaCl$ liegt bei 50 Mol.-% Doppelsalz. — Das ternäre System zeigt 2 ternäre Eutektika: 1. bei 594° mit 43 Mol.-% Na_2SO_4 -11 Mol.-% NaF -46 Mol.-% $NaCl$ (auf das Doppelsalz umgerechnet 32 Mol.-% Na_2SO_4 -22 Mol.-% Doppelsalz-46 Mol.-% $NaCl$), 2. bei 620° mit 19 Mol.-% Na_2SO_4 -30,5 Mol.-% NaF -50,5 Mol.-% $NaCl$ (entsprechend 38 Mol.-% Doppelsalz-11,5 Mol.-% NaF -50,5 Mol.-% $NaCl$). — Eine isolierte Spitze der Schmelzfläche, die der ternären Verb. $2Na_2SO_4 \cdot NaF \cdot NaCl$ entspräche, existiert nicht. Diese als Mineral *Sulfohalit* bekannte Verb. konnte weder

aus der Schmelze, noch aus wss. Lsg. erhalten werden. (N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. 30. 55—96; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 514—15. 24/2. Ref. SCHWANTKE.)
ETZOLD.

F. Ducelliez und A. Raynaud, *Bromierung des Mangans in ätherischer Flüssigkeit*. (Vgl. F. DUCELIEZ, Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 815; C. 1913. II. 1554.) Bringt man sehr fein pulverisiertes Mn in Ggw. von wasserfreiem Ä. mit der berechneten Menge Brom zusammen und erhitzt das Ganze unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich eine orangegelbe, halbflüssige M. ab, die sich über H_2SO_4 in glänzende, durchsichtige Nadeln von der Zus. $MnBr_2 \cdot C_2H_5OC_2H_5$ verwandelt. Diese Verb. raucht an der Luft, ist sehr zerfließlich und geht beim Erhitzen oder bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 im Laufe von 14 Tagen in wasserfreies, weißes, pulverförmiges $MnBr_2$ über. Mn und Brom vereinigen sich in wasserfreiem Zustande bei gewöhnlicher Temp. nicht, auch nicht in Ggw. von CS_2 oder Bzl. In überschüssigem Brom löst sich die Verb. $MnBr_2 \cdot C_4H_{10}O$ allmählich auf; in der Ruhe scheidet sich alsdann die Fl. in 2 Schichten. Die schwerere, granatrote Schicht verliert bei vorsichtigem Erhitzen den überschüssigen Ä. und liefert bei 65—70° einen festen, orangegelben Körper von der Zus. $MnBr_2 \cdot 3C_4H_{10}O$, der in W. l. ist u. sich oberhalb 100° unter Verlust seines Ä. und Entw. von HBr zers. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 576—78. [23/2.*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 273—75. 20/3.) DÜSTERBEHN.

S. Hilpert und Th. Dieckmann, *Zur Kenntnis der höheren Manganphosphide*. (Nach Versuchen von O. Hanf.) Anschließend an die früheren Vers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 2831; C. 1911. II. 1633) haben Vf. festgestellt, daß die Verb. mit dem Höchstgehalt an P der Zus. MnP_2 entspricht, aus der sich durch Abdest. des P die Verb. MnP erhalten läßt. Zur Darst. erhitzte man ein inniges Gemenge von Mn u. rotem P in einem evakuierten Rohr aus Jenaer Glas zunächst längere Zeit auf ca. 400°, dann noch 48 Stdn. auf 600°. Das Rk.-Prod. wurde mit Bzl. verrieben, mit A. u. Ä. behandelt u. im Exsiccator über H_2SO_4 getrocknet. Es besitzt die Zus. MnP_2 , u. verändert sein Gewicht im H_2 -Strom bei dem Kp. des P (290°) nicht. — Wird MnP_2 im gleichmäßigen H_2 -Strom auf ca. 400° erhitzt, so destilliert der P langsam ab (Kurve im Original). Nach etwa 64 Stdn. trat Gewichtskonstanz ein, u. es lag dann eine Verb. MnP vor. Man könnte bei diesen beiden Körpern an feste Lsgg. denken; doch ist das Vorliegen solcher unwahrscheinlich, weil hier die Löslichkeitsgrenzen zweimal zufällig mit einfachen Atomverhältnissen zusammenfallen würden.

Beide Phosphide sind schwarzgraue Pulver, die gegen nicht oxydierende SS. unempfindlich sind u. auch von HNO_3 nur sehr langsam angegriffen werden. Es ist also nicht möglich, auf diesem Wege zu ermitteln, ob und von welchem Phosphorwasserstoff sich diese Phosphide ableiten. Auffallend ist die formale Analogie, welche das Phosphid MnP_2 mit den As- und S-Verbb. des Eisens $FeAs_2$ und FeS_2 zeigt, während das Manganarsenid $MnAs$ kein As weiter aufzunehmen vermag. In gepreßtem Zustande zeigten beide Pulver durchaus metallische Leitfähigkeit. MnP hat D.²¹, 5,39. — Beim Erhitzen an der Luft verbrannten beide Phosphide ähnlich wie P zu tiefschwarzen Pulvern, die auffallenderweise stark ferromagnetisch sind. Es handelt sich hier nicht um Einschlüsse von unverändertem Phosphid; denn die Oxydationsprodd. waren stärker ferromagnetisch als die Phosphide und besaßen einen niedrigeren Umwandlungspunkt als diese. — Sämtliche Phosphide der neu untersuchten Reihe waren ferromagnetisch. Es ergibt sich, daß es unmöglich ist, ein Phosphid als Träger der ferromagnetischen Eigenschaften anzusprechen. Diese sind für die ganze Reihe charakteristisch, wie bei den Verbb. mit As u. Sb. Von den Nitriden sind nur die Verbb. mit niederen N-Gehalten ferromagnetisch. —

Zum Schluß sprechen Vff. über die Ausführung der Analysen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 780—84. 7/3. [18/2.] Berlin. Anorg. u. Eisenhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

A. Thiel und H. Gessner, *Über Nickelsulfid und Kobaltsulfid. I. Die scheinbare Anomalie im Verhalten des Nickelsulfids gegen Säure.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 86. 1—57. 27/2. 1914. [18/12. 1913.] Abt. f. physik. Chemie. Chem. Inst. Univ. Marburg. — C. 1914. I. 18.) BLOCH.

Alexander Fleck, *Die Beziehung der Uransalze zum Thorium.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 103. 1052; C. 1913. II. 847.) Vff. untersuchte, ob Uransalze (Uran vierwertig) sich von Thoriumsalzen auf chemischem Wege trennen lassen, wenn die Möglichkeit einer Oxydation der Uransalze an der Luft zu Uranylsalzen ausgeschlossen ist. Ein im Original eingehend beschriebener App. gestattet, alle chemischen Operationen unter Luftausschluß in einer CO₂-Atmosphäre vorzunehmen. Untersucht wurde die fraktionierte Fällung eines Gemisches von Uran- u. Thoriumsalz 1. durch Kochen einer Lsg. dieser Salze in überschüssigem Ammoniumcarbonat, wobei der Überschuß des die Salze in Lsg. haltenden Ammoniumcarbonats zers. wird, 2. durch Zusetzen von geringen Mengen von Oxalsäure zu einer sauren Lsg. des Salzgemisches. Die quantitative Analyse der Fällungsfractionen ergab im ersten Falle eine größere Löslichkeit des Thoriumcarbonats im Vergleich zum Urancarbonat, also einen größeren Urangehalt in den ersten Fractionen als in den letzten. Im zweiten Falle erwies sich das Uranoxalat löslicher als das Thoriumoxalat. Da bei diesen Verss. eine Oxydation des Urans infolge der erhöhten Temp. (100°) nicht ganz ausgeschlossen erschien, wurde eine fraktionierte Fällung des Uran- u. Thoriumsalzgemisches in der Kälte mittels Kaliumfluorid ausgeführt, die ebenfalls für das Verhältnis U₃O₈/ThO₂ in den verschiedenen Fractionen verschiedene Werte ergab. Aus der Möglichkeit, das vierwertige Uran vom Thorium trennen zu können, schließt Vff., daß ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verlust zweier Elektronen bei einer elektrochemischen Valenzänderung u. der Abgabe zweier Elektronen in Form von β-Teilchen bei radioaktiven Umwandlungen existiert. Offenbar stammen die Elektronen, die als β-Strahlen emittiert werden, aus dem zentralen Kern des Atoms, während die Valenzelektronen von einem äußeren Ring des Atoms abgegeben werden. (Journ. Chem. Soc. London 105. 247 bis 251. Jan. Glasgow. Univ. Phys.-Chem. Department.) BUGGE.

A. Gutbier und E. Weingärtner, *Studien über Schutzkolloide. Erste Reihe: Stärke als Schutzkolloid. I. Mitteilung. Über kolloides Silber.* Vff. teilen ausführlich ihre Verss. über das Verhalten von Stärkesilbersol mit. Benutzt wurde ausschließlich reine Weizenstärke des Handels; die Lsgg. wurden in der Regel bei 100° bereitet. Einige Verss. wurden auch mit Stärkelsgg., die bei 120° nach MAQUENNE unter Druck bereitet wurden, sowie mit nach J. WOLFF und A. FERNBACH gereinigter Stärke angestellt. Ferner wurde der Einfluß des Reduktionsmittels (Hydrazinhydrat, bezw. Natriumhydrosulfit), die Ausfällbarkeit des Stärkesilbersols durch A., das Verhalten desselben unter dem Einfluß elektrischer Potentialdifferenzen, gegen H₂O₂, die reduzierende Wirkung der Stärke auf Silbernitratlsg. studiert und die Nachteile bei der Verwendung von Stärke als Schutzkolloid diskutiert. Bezüglich der zahllosen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Kolloidchem. Beih. 5. 211—43. 1/11. [2/8.] 1913. Stuttgart. Lab. f. Elektrochemie und techn. Chemie der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

A. Gutbier und E. Weingärtner, *Studien über Schutzkolloide. Erste Reihe: Stärke als Schutzkolloid. II. Mitteilung. Über kolloides Gold.* (Vgl. vorst. Ref.)

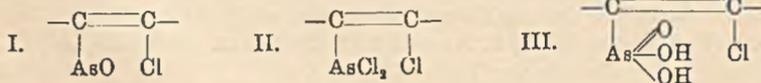
Vff. teilen ausführlich ihre Verss. über das Verhalten von Stärkegoldsol mit. Es wurde der Einfluß der Stärke (Herst., Konzentration, reduzierende Wirkung auf Goldchloridlsg.), des Reduktionsmittels (Hydrazinhydrat, Natriumhydrosulfit), die Ausfällbarkeit des Stärkegoldsol durch A. studiert. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Kolloidchem. Beih. 5. 244—68. 1/11. [2/8.] 1913. Stuttgart. Lab. für Elektrochemie und techn. Chemie der Technischen Hochschule.) GROSCHUFF.

Maurice Billy, *Vervollkommnung in der Darstellung einiger reiner Metalle.* Um die schwerschmelzbaren Metalle, wie Titan und Vanadium, in völlig Fe-, Si- und O-freiem Zustande zu erhalten, unterwirft Vf. die Chloride, $TiCl_4$ und $VdCl_4$, in einem von ihm konstruierten, im Original abgebildeten, gläsernen App. bei 400 bis 420° der Reduktion durch Natriumhydrür. Die Rk. verläuft im Sinne folgender Gleichung: $TiCl_4 + 4NaH = Ti + 4NaCl + 4H$. Das Na befindet sich in einem mit einer 10—15 mm hohen Schicht von geschmolzenem NaCl ausgekleideten Porzellanschiffchen. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 578—80. [23/2.*]) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

J. B. Senderens und Jean Aboulenc, *Esterifizierung des Glycerins durch Essigsäure in Gegenwart von Katalysatoren.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 13. 586; C. 1913. II. 491.) Wird ein Gemisch von 100 g Glycerin (1 Mol.) und 180 g Eg. (3 Mol.) ohne Zusatz eines Katalysators eine Stunde zum Sieden erhitzt, so werden 24,5 g Essigsäure esterifiziert. In Ggw. von ca. 5% $KHSO_4$ werden dagegen 72,5 g, in Ggw. von 2%, wasserfreiem Aluminiumsulfat 79,8 g, in Ggw. von 1% H_2SO_4 88,5 g Essigsäure gebunden. Wendet man an Stelle von 3 Mol. 12 Mol. Eg. an, so ist in Ggw. von 1% H_2SO_4 die Esterifizierung des Glycerins im Laufe einer Stunde eine vollständige. Durch längeres Erhitzen von Glycerin mit 3 oder 6 Mol. Eg. in Ggw. von 1% H_2SO_4 wird die Esterifizierung nicht merklich gesteigert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 581—83. [23/2.*]) DÜSTERBEHN.

Emil Fischer, *Über eine neue Klasse von aliphatischen Arsenverbindungen.* Die Säuren der Acetylenreihe, speziell die Behenolsäure und die Stearolsäure, verbinden sich mit Arsenrichlorid bei längerem Erhitzen auf 140° in molekularem Verhältnis. Das entstandene Prod. tauscht bei Einw. von W. oder verd. SS. rasch 2 Chloratome gegen Sauerstoff aus, wobei eine ölige, zweibasische S. entsteht. Nach ihrer Bildungsweise und ihren weiteren Verwandlungen ist diese sehr wahrscheinlich eine Behenolsäure, an welche die AsO-Gruppe und ein Chloratom angelagert sind. Die früher Chlorarsenobehenolsäure benannte Verb. (FISCHER, KLEMPERER, Therapie der Gegenwart 1913. Jan.; C. 1913. I. 1715) wird als Chlorarsinosobehenolsäure bezeichnet, worin die Bezeichnung *Arsinoso* für die Gruppe AsO dem Wort Nitroso nachgebildet ist. Es wird angenommen, daß die Chlorarsinosobehenolsäure die Atomgruppe I. enthält, während bei dem ursprünglichen Additionsprod. von Arsenrichlorid und Behenolsäure die entsprechende Gruppe II. zu vermuten ist.



Folgende Verwandlungen der Chlorarsinosobehenolsäure stützen diese Auffassung. Der Methylester nimmt in Schwefelkohlenstoff ungefähr 2 Atome Brom

auf, die bei nachträglicher Behandlung mit W. als Bromwasserstoff abgespalten werden unter gleichzeitiger B. einer starken einbasischen S. Diese gehört sehr wahrscheinlich in die Klasse der Arsinsäuren; sie wird *Chlorbehenolmethylesterarsinsäure* genannt. Die Analyse der freien S. ergab für diese die Zus. $C_{23}H_{44}O_5AsCl$. Sie ist vermutlich ein Behenolsäuremethylester, $C_{23}H_{44}O_2$, bei dem an Stelle der Acetylengruppe sich Gruppe III. befindet. Die durch Verseifung der Estergruppe mittels überschüssigem Alkalis entstandene zweibasische S. entspricht der Chlorarsinosobehenolsäure, enthält aber anstatt der Gruppe $-AsO$ die Gruppe $-As \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$.

In ihr ist das Arsen viel fester gebunden als in der Chlorarsinosobehenolsäure, die schon beim Erwärmen mit verd. Alkali auf dem Wasserbade zum größten Teil in *arsenige Säure* und *Behenolsäure* gespalten wird. — Mit der *Stearolsäure* waren nur amorphe Arsenderivate zu erhalten. — Die *Phenylpropionsäure* gibt kristallisierte Prodd., die einem etwas anderen Typus angehören. — Die geringe Neigung der Arsenderivate der schön kristallisierenden Behenolsäure zum Kristallisieren liegt vielleicht daran, daß die Arsenderivate Mischungen von Isomeren sind.

Durch 6-stdg. Erhitzen von *Behenolsäure* mit Arsenrichlorid auf 140° und Abdestillieren des überschüss. $AsCl_3$ unter stark vermindertem Druck wurde ein hellbraunes, dickes Öl erhalten, das 13,93% As u. 6,70% Cl enthält; Atomverhältnis As zu Cl wie 1 : 1; besteht nach dem Gewichtsverhältnis der Elemente zu 86% aus *Chlorarsinosobehenolsäure*, $C_{23}H_{40}O_3AsCl$ (für ihre Darst. in kleineren Mengen vgl. Original); bildete in den reinsten Präparaten ein schwach braunrotes Öl; unl. in W.; ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. u. Olivenöl; zers. sich beim starken Erhitzen im Reagensglas u. liefert einen Arsenspiegel; ihre Alkalisalze sind den Seifen ähnlich. Eine Lsg. des Kaliumsalzes, die für intravenöse Prüfung des Präparates verwandt wurde, bereitet man durch Eintragen der Lsg. der S. in wenig A. in einen kleinen Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. KOH u. tropfenweisen Zusatz von $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zur beginnenden Trübung. Die neutrale Lsg. des Kaliumsalzes kann mehrere Stunden ohne merkliche Zers. aufbewahrt werden; beim mehrstgd. Stehen mit überschüss. Alkali bei Zimmertemp. und beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach 10—15 Min. zers. sie sich unter B. von großen Mengen von arsenigsaurem Alkali. Die Salze der alkal. Erden sind in W. unl., amorphe, fast farblose Ndd. — *Strontiumsalz*, $(C_{23}H_{39}O_3AsCl)_2Sr$, als *Elarson* medizinisch verwandt; unl. in W.; swl. in A., Ä. und Olivenöl; zersetzt sich beim starken Erhitzen unter Aufschäumen u. Schwärzung, wobei neben flüchtigen organischen Substanzen elementares Arsen entweicht; wird von k., verd. HCl in Chlorarsinosobehenolsäure verwandelt. — Durch 2-stdg. Erhitzen von Chlorarsinosobehenolsäure, in wenig A. gel., mit etwa 3 Mol. $\frac{1}{10}$ -n. KOH im Wasserbade wird *Behenolsäure* zurückerhalten.

Durch Zutropfenlassen einer CS_2 -Lsg. von Brom unter Eiskühlung zu einer CS_2 -Lsg. des Mylesters der Chlorarsinosobehenolsäure (eines bräunlichen, dicken Öles), Verd. des Gemisches mit Ä. u. Schütteln mit W. wurde *Chlorbehenolmethylesterarsinsäure*, $C_{23}H_{44}O_5AsCl$, erhalten, die über ihr Strontiumsalz gereinigt wurde. Die freie S. ist ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. u. Pae.; zers. sich bei starkem Erhitzen unter Schwärzung und Verflüchtigung von As; wirkt in methylalkoh. Lsg. stark rötend auf blaues Lackmus; bildet beim Verseifen der Estergruppe mittels Alkali eine zweibasische S.

Stearolsäure gibt bei 6-stdg. Erhitzen mit $AsCl_3$ auf 140° ein dunkles Öl, das langsam zu einer halbfesten M. erstarrt; sie enthielt 10—11% As und 6—7% Cl; das Strontiumsalz war ein geschmackloses, schwach gefärbtes, in W. unl. Pulver mit 11—12% As. (LIEBIGS Ann. 403. 106—17. 26/2. [21/1.] Berlin. Chem. Inst. d. d. Univ.)

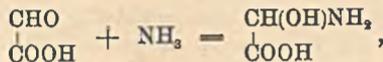
FÖRSTER.

Murat und Amouroux, *Synthesen, ausgehend vom Isobutyron*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 159—62. 20/2. — C. 1914. I. 957.)
DÜSTERBEHN.

F. Canzoneri und G. Bianchini, *Über das Ranzigwerden von Olivenöl und über die Oxydation von Ölsäure in Gegenwart von Sonnenlicht*. Zwei Proben Olivenöl wurden in flacher Schicht ausgegossen, die eine Probe wurde am Sonnenlicht, die andere im Dunkeln aufbewahrt. Die belichtete Probe wurde vollständig entfärbt, zeigte alle Merkmale eines ranzigen Öles, obwohl die SZ. fast konstant geblieben war. Wiederholung der Verss. in Ggw. von W. , MnO_2 , H_2SO_4 oder Milch ergab dasselbe Resultat unter geringer Vergrößerung der SZ. Da jedoch alle Öle die typischen Charaktere der Ranzidität aufwiesen, so wurden Verss. angestellt über die Einw. von Luft und O auf Ölsäure in Ggw. von Sonnenlicht.

1. *Einw. von Luft auf Ölsäure*. 300 g Ölsäure wurden in flacher Porzellanschale 5 Monate lang der Luft und dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die S. scheidet hierbei reichliche Mengen weißer Krystalle aus unter gleichzeitiger Verringerung der Jodzähl auf 36. Die Krystalle hatten nach dem Umkrystallisieren aus A. F. 50—51°. Sie sind vielleicht Stearolacton, jedoch konnten sie wegen Substanzmangel nicht identifiziert werden. Das Öl wurde nach näher beschriebenen Verf. verarbeitet. Es wurden hierbei isoliert und identifiziert *Nonylsäure*, *Nonylaldehyd?*, *Azelainsäure*, F. 105—107°, *Sebacinsäure?*, F. 130—134°, eine *Dioxystearinsäure*, einen *ketonartigen Körper*, der stark nach Rautenöl riecht und die beiden *Fettsäuren A* und *B*, die MOLINARI bei der Zers. von Ölsäureozonid erhalten hat und als *Dioxydiazelainsäure* (A), $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_6$, u. als *Oxystearinsäure* (B), $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_3$, angesprochen hat (vgl. MOLINARI und BAROSI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2794; C. 1908. II. 1246). — 2. *Einw. von reinem Sauerstoff auf Ölsäure*. 30 g Ölsäure wurden mit O gesättigt und in einem geräumigen, fest verschlossenem Kolben 1 Woche lang unter täglichem Ersatz des gebundenen O dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Jodzähl ging hierbei auf 52,6 zurück. Das Rk.-Prod. wurde gemäß der Vorschrift HARRIES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 446; C. 1909. I. 835) verarbeitet. Entgegen der Annahme von HARRIES konnten weder Nonylaldehyd, noch dessen Peroxyd, noch Semiazelinaldehyd festgestellt werden. Dagegen wurden isoliert u. identifiziert *Nonylsäure*, *Azelainsäure* und zwei *Hydroxystearinsäuren*, deren erste ein in sd. W. unl. Ca-Salz (mit 6,37% Ca) liefert, während die andere ein weißes Pulver, wl. in Ä., bildet. — Die Vf. unterziehen die Arbeiten von HARRIES und von MOLINARI (l. c.) einer kritischen Besprechung, weswegen auf das Original verwiesen werden muß. (Annali chim. appl. 1. 24—32. 30/1. Bari. Höheres Handelsinstitut.) GRIMME.

Walther Löb, *Über die Bildung des Glykokolls aus Oxalsäure*. Die B. von *Glykokoll* aus CO_2 , H_2O und NH_3 unter dem Einfluß der stillen Entladung, die in einer früheren Arbeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 684; C. 1913. I. 1332) durch Eigenschaften, Krystallform und F. der Naphthalinsulfoverb. gestützt worden war, wird jetzt durch eine N-Best. in der neu gewonnenen Substanz bestätigt. Bei dem Prozeß entsteht aus dem zuerst gebildeten Formamid HCONH_2 mit H_2O das *oxaminsaure Ammonium*, $\text{NH}_2\text{OC}\cdot\text{COONH}_4$, das seinerseits direkt zum Ammoniumsalz des *Glykokolls* reduziert wird. Diese letztere Reduktion läßt sich experimentell



elektrolytisch durchführen, und zwar in schwefelsaurer Lsg. und bei hoher Überspannung an den Kathoden. Auch *Oxalsäure* selbst wird in schwefelsaurer Lsg.

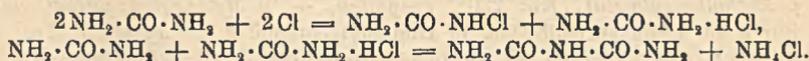
bei Ggw. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu Glykokoll reduziert; Hauptprod. bei dieser Rk. ist *Glyoxylsäure*. Der Prozeß verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß die primär gebildete Glyoxylsäure mit NH_3 Oxyaminoessigsäure bildet (siehe obige Gleichung), die ihrerseits zu Glykokoll reduziert wird.

Der Vers., dieselbe Rk. auf andere Dicarbonsäuren zu übertragen, gelang bei der Malonsäure nicht. Dagegen wurde aus *Bernsteinsäure* unter bestimmten, aber schwer zu treffenden Bedingungen γ -Aminobuttersäure erhalten. — Die *Naphthalinsulfoverb. der γ -Aminobuttersäure*, die zur Identifizierung benutzt wurde, hat den F. 127—128°. Sie krystallisiert aus W. oder sehr verd. A. in langen, verzweigten Nadeln. (Biochem. Ztschr. 60. 159—70. 27/2. [26/1.] Berlin. Biochem. Abteil. des VIRCHOW-Krankenhauses.)

RIESSER.

A. Béhal, *Darstellung der Cyanursäure mit Hilfe von Harnstoff und Chlor*. Bei einer systematischen Nachprüfung des LEMOULT'schen Verf. zur Darst. der Cyanursäure wurde folgende Arbeitsweise als die beste befunden. Man erhitzt 600 g Harnstoff in einer Porzellanschale auf einem Drahtnetz auf 110° und leitet trockenes Chlor, erhalten aus 320 g KMnO_4 und 1600 ccm HCl , ein, wobei sich der Harnstoff verflüssigt. Man entfernt die Schale vom Feuer und reguliert den Chlorstrom so, daß die Temp. auf ca. 150° verbleibt; sobald die M. fest zu werden beginnt, erhitzt man von neuem auf etwa 180° und rührt unter weiterem Zuleiten von Chlor, bis die M. fest geworden ist. Das Gewicht beträgt ca. 700 g. Das Prod. wird pulverisiert und in einem 1500 ccm-Kolben im Ölbade zuerst auf 190° und dann langsam weiter auf 240° erhitzt, bis (nach 36—48 Stdn.) die Entw. alkal. Dämpfe aufgehört hat. Es tritt im Verlaufe des Erhitzens ein Gewichtsverlust von etwa 100 g ein. Man spült die noch h. M. nach und nach mit ca. 5000 ccm h. W. in eine Porzellanschale, kocht 15 Minuten lang, gibt 200 ccm NH_3 und sodann langsam so viel einer 20%ig. ammoniakalischen Kupfersulfatlsg. hinzu, bis die Fl. blau gefärbt bleibt, kocht 15 Minuten, saugt den Nd. h. ab und wäscht ihn mit sd. W. nach, bis letzteres farblos abläuft. Den noch feuchten Nd. zers. man darauf mit verd. k. HNO_3 (400 ccm HNO_3 von 36° Bé. und 800 ccm W.), läßt erkalten, saugt ab, wäscht zuerst mit der gleichen verd. HNO_3 und sodann mit reinem W. nach und krystallisiert die rohe Cyanursäure aus sd. W. um. Zur weiteren Reinigung wird die S. in ihr Ammoniumsalz verwandelt und letzteres durch HNO_3 zers. Ausbeute 68%.

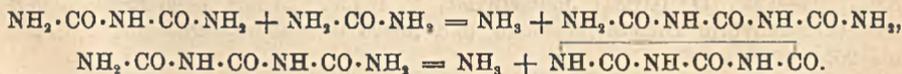
Die B. der Cyanursäure dürfte sich in folgender Weise vollziehen. Zuerst entsteht Chlorharnstoff, hierauf unterhalb 150° Biuret:



Wahrscheinlich bildet sich auch noch Biuret nach folgender Gleichung:



Das Biuret reagiert wahrscheinlich mit einem Mol. Harnstoff unter B. eines bisher noch nicht isolierten Triurets, welches seinerseits unter Entw. von NH_3 Cyanursäure bildet:



Vielleicht reagiert aber auch das Biuret mit sich selbst in Ggw. von HCl unter B. von Cyanursäure, CO_2 , NH_3 , Guanidin und Harnstoff.

Bei der B. der Cyanursäure aus Harnstoff und Chlor entwickelt sich neben

etwas N auch CO_2 und NH_3 im Verhältnis von Ammoniumcarbonat. Letztere Verb. entsteht offenbar in Wechselwirkung mit der B. von Caluret. Dieser Körper ist anscheinend ein Derivat des Guanidins, denn er entsteht auch beim Erhitzen von 1 Mol. Guanidincarbonat mit 2 Mol. Harnstoff oder Biuret auf ca. 235° . Das Caluret, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (?), ist ein amorphes Pulver, welches sich beim Erhitzen verflüchtigt, ohne zu schm. oder zu verkohlen, fast unl. in sd. W., unl. in wss. NH_3 , l. in Ätzalkalien, zl. in konz. HCl und konz. H_2SO_4 , reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht. Beim Eingießen einer ammoniakalischen AgNO_3 -Lsg. in die Lsg. des Calurets in Natronlauge scheidet sich ein weißer, in NH_3 unl. Nd. einer Triargentiverb., beim Eingießen der Caluretlsg. in die Silberlsg. eine Diargentiverb. ab. Das aus den Silberverb. durch HCl regenerierte Caluret scheint tiefgehend verändert zu sein. Das Caluret gibt nicht die Rkk. der Cyanursäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 149—59. 20/2.)

DÜSTERBEHN.

M. Tiffeneau und K. Führer, *Einwirkung der Säureanhydride und -chloride auf die tertiären Benzylamine (Sprenzung am Stickstoffatom)*. Während die Sprenzung des Moleküls der tertiären Amine durch Bromcyan (nach v. BRAUN) und HOCl (nach WILLSTÄTTER u. IGLAUER) eine allgemein gültige Rk. zu sein scheint, wirken die Säureanhydride und -chloride nur auf die tertiären Amine der allgemeinen Formel $\text{Ar}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NRR}'$, d. h. auf die tertiären Benzylamine. Energischer wirkende Reagenzien der gleichen Art, wie Acetylbromid u. Benzoylbromid, vermögen auch andere tertiäre Amine zu spalten. Der Mechanismus der Rk. dürfte in der Unbeständigkeit des intermediär entstehenden Additionsprod. zu suchen sein. — Bernsteinsäureanhydrid wirkt sehr energisch unter Entw. von CO_2 , Buttersäureessigsäureanhydrid wie ein Gemisch der beiden Anhydride, Ameisensäureessigsäureanhydrid bereits in der Kälte unter Entw. von CO und B. des Acetats der Base, entsprechend den Beobachtungen von BÉHAL.

I. Basen, bei welchen die Säureanhydride u. -chloride eine Spaltung des Moleküls am N hervorrufen. *Benzyl dimethylamin*, erhalten aus Benzylchlorid u. Dimethylamin in k. Benzollsg., Kp.₁₄ $67\text{—}68^\circ$, Kp.₁₅ 90° , Kp. 178° (nicht korr.), D.^o 0,915; Chlorhydrat, Krystalle aus Aceton, F. 175° ; Jodmethylat, F. $178\text{—}179^\circ$; Chlormethylat, F. 243° . Wird durch Essigsäureanhydrid und N-Acetat im Rohr bei 200° in Dimethylacetamid und Benzylacetat, durch Benzoylchlorid in Benzylchlorid u. Dimethylbenzamid gespalten. — *p-Methylbenzyl dimethylamin*, aus *p*-Methylbenzylchlorid und Dimethylamin, Kp. $197\text{—}198^\circ$; Jodmethylat, F. 208° , wird durch Essigsäureanhydrid im Rohr bei 100° in Dimethylacetamid und *p*-Methylbenzylacetat, Kp. 220° , gespalten. — *p-Methoxybenzyl dimethylamin* wird durch sd. Essigsäureanhydrid in Dimethylacetamid u. *Anisylacetat*, Kp.₁₁ 137 bis 139° , D.^o 1,1014, durch sd. Buttersäureanhydrid in Dimethylbutyramid und *Anisylbutyrat*, Kp.₁₁ $165\text{—}168^\circ$, durch Benzoesäureanhydrid bei 180° in Dimethylbenzamid, F. 41° , und *Anisylbenzoat*, F. 38° , Kp.₁₁ $215\text{—}220^\circ$, gespalten. — *p-Oxybenzyl dimethylamin* bildet mit siedendem Essigsäureanhydrid Dimethylacetamid und *p-Acetoxybenzylacetat*, $\text{CH}_3\text{COO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OCOCH}_3$, Kp.₁₁ $155\text{—}157^\circ$, D.^o 1,156. — *Dimethylamino-1-methoxyphenyl-1-propan*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, aus Anetholechlorhydrat, $\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, und Dimethylamin in Benzollösung, Kp.₁₅ $133\text{—}135^\circ$, D.^o 0,9834; Jodmethylat, F. $164,5^\circ$. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Dimethylacetamid und *Methoxyphenylpropanolacetat*, Kp. 255 bis 265° .

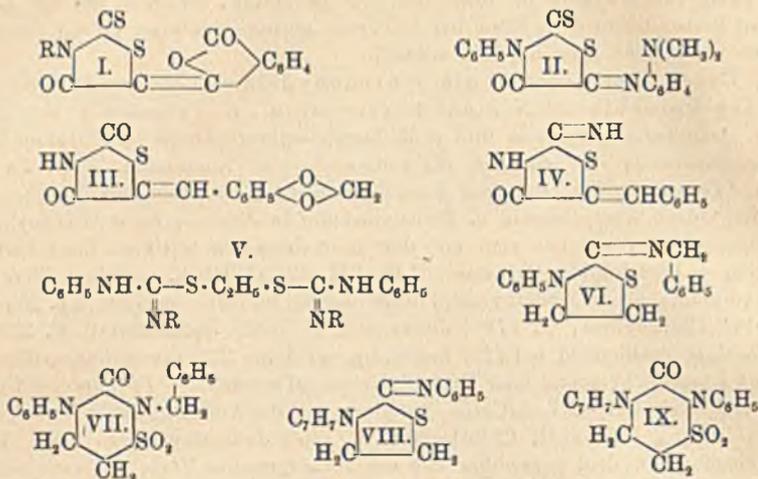
Dimethoxy-2,3-benzyl dimethylamin geht unter der Einw. von sd. Essigsäureanhydrid in Dimethylacetamid und *o-Veratrylacetat*, Kp.₁₆₀ $278\text{—}280^\circ$, über. — *Dimethoxy-3,4-benzyl dimethylamin* liefert bei der Einw. von sd. Essigsäureanhydrid Dimethylacetamid und *Veratrylacetat*, bei der Einw. von Benzoesäureanhydrid

Dimethylbenzamid und *Veratrylbenzoat*. — *Methylenedioxy-3,4-benzylidimethylamin* liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Dimethylacetamid und *Piperonylacetat*, F. 21°. — *Dimethylaminophenylessigsäureäthylester*, $C_8H_9 \cdot CH(COOC_2H_5) \cdot N(CH_3)_2$, ist gegen Essigsäureanhydrid im Rohr bei 200° beständig, während bei der Behandlung mit Benzoylchlorid im Rohr bei 100° eine geringe Spaltung während erfolgt, der größte Teil des Esters sich aber der Rk. entzieht.

II. Basen, bei welchen die Säureanhydride u. -chloride eine Spaltung des Moleküls am N nicht hervorrufen. A. Primäre u. sekundäre Basen. *p-Methoxybenzylamin* und *p-Methoxybenzylmethylamin* bilden beim Kochen mit Essigsäureanhydrid lediglich die entsprechenden Acetamide. — B. Tertiäre Basen. *Dimethylanilin* ist gegen Essigsäureanhydrid im Rohr bei 250° beständig, wird aber durch Acetylbromid u. Benzoylbromid in Acetyl-, bzw. Benzoylmethylanilin und CH_3Br , welches sich mit der überschüssigen tertiären Base verbindet, gespalten. — *Phenäthylidimethylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, aus dem Chlorid des Phenyläthylalkohols u. Dimethylamin in Benzollsg. im Rohr bei 150°, Kp. 203—205°, D.° 0,914; Chlorhydrat, F. 171°; Jodhydrat, F. 108°; Jodmethylat, F. 232°. Ist gegen Essigsäureanhydrid bei 175° beständig, wird bei 235° etwas angegriffen, aber ohne daß Phenyläthylacetat oder Dimethylacetamid entsteht. — *Phenopropylidimethylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, erhalten wie die vorhergehende Verb., Kp. 222—224°, Kp. 117—118°; Chlorhydrat, F. 146°; Jodmethylat, F. 178°. Verhält sich Essigsäureanhydrid gegenüber wie die vorhergehende Verb. — *Isoamylidihydroisoindol*, $C_8H_4 <(CH_2)_2> N \cdot C_6H_{11}$, aus o-Xylylendibromid u. Isoamylamin in absol. alkoh. Lsg., Kp. 262—263°, Kp. 144—146°, D.° 0,9503. Wird durch Essigsäureanhydrid bei 180° nicht gespalten. — *Hordein*, $OH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, bildet mit Essigsäureanhydrid bei 200° Acetylhordein, Kp. 175—176°, D.° 1,037; Jodhydrat, F. 177—178°; Jodmethylat, F. 273°. — *Phenyl-1-dimethylamino-2-äthanol-1*, $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, Kp. 132—133°, geht unter der Einw. von sd. Essigsäureanhydrid in das Acetat, Kp. 135—140°, über; Jodmethylat, F. 194°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 162—75. 20/2. Hospital Boucicaut.) DÜSTERBEHN.

Franz Kücera, *Beiträge zur Kenntnis der Isothiohydantoine und verwandter Körper*. Es wurde zuerst das Verhalten von *Phthalsäureanhydrid* gegenüber substituierten *Rhodaninen* untersucht. — β -*Phthalyl-v-phenylrhodanin*, $C_{17}H_{13}O_2NS_2$ (wahrscheinlich I.; R = C_6H_5); aus Phenylrhodanin, Phthalsäureanhydrid, Eg., Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat; tiefgelbe Blättchen; F. 234°; ll. in Bzl. u. Chlf., l. in Aceton, fast unl. in W. und Ä. — *v-Phthalylrhodanin*, $C_{11}H_7O_2NS_2$ (I.; R = H); bronzeartig schimmernde, braungelbe Schuppen (aus Eg.) oder dünne Blättchen von der Farbe des gepulverten Kaliumbichromats (aus A.); schm. unter Schwärzung bei 245°; ll. in Aceton, wl. in Ä., unl. in W. u. PAe.; wird durch Phenylhydrazin u. Eg. unter B. von Phthalylphenylhydrazin, $C_{14}H_{10}O_2N_2$, zers. Das rohe Phthalylrhodanin enthält einen fast unl. Körper, welcher mit Alkalien rote Lsgg. gibt, aus denen auf Zusatz von SS. eine amorphe, gelbe Substanz ausfällt; es liegt in diesem Körper wohl ein phthaleinähnliches Kondensationsprod. des Rhodanins vor. — *p-Dimethylaminoanilido-v-phenylrhodanin*, $C_{17}H_{15}ON_2S_2$ (II.); aus Phenylrhodanin und Nitrosodimethylanilin in essigsaurer Lsg.; fast schwarzes Krystallmehl, aus leicht löslichen, dunkelroten Krystallen bestehend; dunkelbraunrotes Pulver (aus Methylalkohol); schm. unscharf bei 206°, wl. in Ä. und PAe., unl. in W. — β -*Methylenedioxybenzalsenföllessigsäure*, $C_{10}H_7O_4NS$ (muß wohl $C_{11}H_7O_4NS$ sein!) (III.); aus Piperonal, Senföllessigsäure, Eg. u. Na-Acetat; feine, orange Nadeln (aus A.); F. 249°; ll. in sd. Eg., l. in Aceton und Chlf., fast unl. in W. und Ä. — K-Salz; mkr. feine, haarförmige Krystalle; l. in Eg. mit gelber Farbe. — β -*Benzalisothiohydantoin*, $C_{10}H_9ON_2S$ (IV.); aus Isothiohydantoin, Benzaldehyd u. NaOH; schwach

gelbliche Blättchen (aus Eg.); sintert von 280°; hat keinen scharfen F.; l. in Benzoesäureester, swl. in W., fast unl. in A., Aceton und Ä. — Na-Salz; flache Nadeln; wird beim Umkrystallisieren aus W. hydrolysiert unter B. von Benzalithiohydantoin.

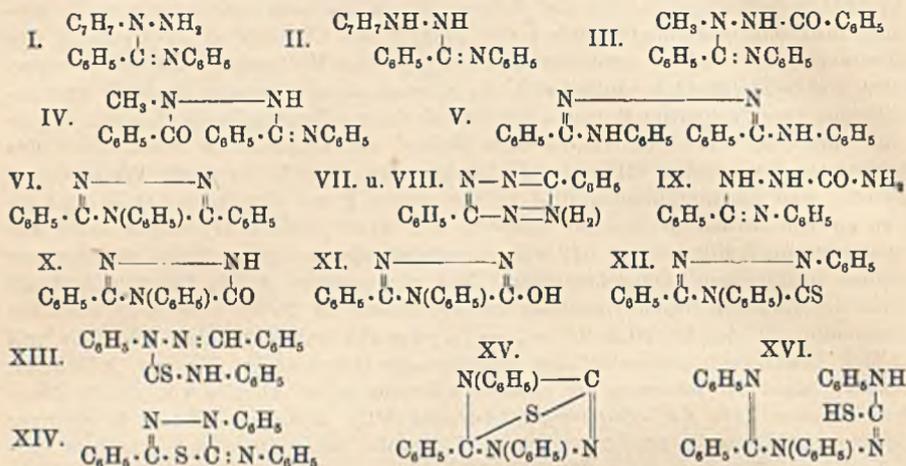


Aus Äthylthiohydantoin, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und konz. HCl bei 50–60° bildet sich 1-Äthylallophanylmethansulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NHCONH} \cdot \text{COCH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$, welche aber durch das Eindampfen mit starken Säuren gespalten wird in Monoäthylharnstoff, $\text{NH}_2\text{CONHC}_2\text{H}_5$, und Sulfoessigsäure, $\text{HO}_2\text{CCH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$. — Äthylendi- ψ -monophenylsulfoharnstoff (V.; R = H); aus Äthylenbromid und Monophenylthioharnstoff beim Erhitzen bildet sich das HBr-Salz, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{HBr}$; kurze Nadeln (aus A.); F. 220° unter Aufschäumen; zll. in h. A. und Eg., wl. in W. und Ä.; liefert bei der Oxydation mit $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ und HCl Monoäthylharnstoff und das Ba-Salz der Äthylendisulfosäure, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$, mit Natriumbicarbonat die freie Base, quadratische Tafelchen (aus A.), welche sehr unbeständig ist und sich nach kurzer Zeit unter B. von widerlich riechenden Prodd. zers. — Pikrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$; gelbe, haarförmige Krystalle (aus h. A.); F. 201°; l. in Eg., swl. in Aceton. — Äthylendi- ψ -äthylphenylthioharnstoff (V.; R = C_2H_5). Das HBr-Salz, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{S}_2 \cdot 2\text{HBr}$, entsteht aus Äthylenbromid und symm. Äthylphenylthioharnstoff beim Erhitzen; dicke Prismen mit Pyramidenflächen an den Enden; Nadeln (aus W.); F. 204–205° unter Schäumen; zll. in A. und Eg., fast unl. in Aceton, Chlf. und Ä. — *n*-Benzyl- ψ -phenyldihydrothiohydantoin (VI.); aus symm. Benzylphenylthioharnstoff und Äthylenbromid bei 150–165°; amorph; l. in h. W. und in Ä.; wird durch KClO_3 und HCl bei 50–60° oxydiert zum Benzylphenyltaurocarbaminsäureanhydrid, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (VII.?). Nadeln (aus h. A.); F. 139–140°; ll. in Eg., Aceton und Chlf., fast unl. in Ä., unl. in W. und PAe. — *n*-Phenyl- ψ -*p*-tolylidihydrothiohydantoin, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (VIII.); aus Äthylenbromid und symm. Phenyltolylthioharnstoff bei 170°; Blättchen; F. 92°; sll. in Eg., Aceton, Chlf. und h. A., zll. in Ä., unl. in W.; wird durch KClO_3 und HCl oxydiert zu Anilin und *p*-Tolyltaurin, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (IX.); Nadeln (aus A.); F. 181°; ll. in Aceton und Chlf., wl. in Ä., unl. in W. — $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$; zu lockeren Büscheln vereinigte Nadeln. — Die B. dieser Oxydationsprodd. beweist für das Kondensationsprod. die Struktur VIII., welche von WILL und BIELSCHOWSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 1309) für eine Verb. vom F. 128° aufgestellt worden war. (Monatshefte f. Chemie 35. 137–58. 28/2. 1914. [13/11. 1913*.] Chem. Lab. Prof. R. ANDREASCH, Graz.) BLOCH.

M. Busch und Chr. Schneider, *Zur Kenntnis der Hydrazidine*. (Vgl. BUSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4596; BUSCH, RUPPENTHAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3001; C. 1910. I. 346; II. 1915.) Der Verlauf der Rk. mit *Benzanilidimidchlorid*, $C_6H_5 \cdot C(Cl) : NC_6H_5$, wird bei *Arylhydrazinen* durch Substitution im Kern insofern beeinflußt, als die Mengenverhältnisse der entstehenden Isomeren sich stark verschieben. Während beim p-Tolyldiazin wie beim Phenylhydrazin erhebliche Mengen des α -Hydrazidins (I.) gebildet werden, findet sich beim o-Tolyldiazin fast ausschließlich die β -Form (II.) in der Reaktionsmasse vor. Es vermag also ein o-ständiges Methyl den Eingriff des Chlorids am α -Stickstoff des Hydrazins wesentlich zu erschweren. Beim typischen Vertreter der *Alphylhydrazine*, dem Methylhydrazin, bildet sich ein Körper, dessen geringe Basizität und Indifferenz gegen salpetrige S. gegen die Formel eines α -Benzenylmethylphenylhydrazidins sprechen. Nach dem analytischen Befund war vielmehr die Benzoylverb. des erwarteten Hydrazidins (III. oder IV.) entstanden. Ihre B. ist in der Weise zu erklären, daß Benzanilidimidchlorid in der ersten Phase des Prozesses sowohl an den α - wie an den β -Stickstoff getreten und dann partielle Hydrolyse unter Abspaltung von Anilin erfolgt ist, wobei zunächst unentschieden bleibt, welcher von beiden Anilinresten abgegeben wird. Das abgespaltene Anilin liefert mit einem Teil des Chlorids Diphenylbenzylamidin, außerdem findet sich noch reichlich Benzanilid in der Reaktionsfl. vor. — Hydrazin selbst reagiert ebenfalls mit 2 Mol. Benzanilidimidchlorid; das resultierende Dihydrazidin (V.) war jedoch als solches nicht zu isolieren; es erleidet vielmehr unter Abgabe von Anilin Ringkondensation zum *3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol* (VI.) Daneben entsteht in geringer Menge *3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin* (VII.), wohl durch Oxydation aus dem entsprechenden Dihydrötetrazin (VIII.) gebildet.

Auch das Verhalten von *Semicarbaziden gegen Benzanilidimidchlorid* wurde studiert. Aus dem Semicarbazid selbst läßt sich das entsprechende Hydrazidin (IX.) gewinnen. Dieses neigt jedoch sehr zur Ringkondensation. Auffallenderweise liefert das *Thiosemicarbazid* mit Benzanilidimidchlorid als einziges faßbares Prod. das *3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol* (VI.), dessen Entstehung nur in der Weise möglich ist, daß intermediär gebildetes Hydrazidin den Thiocarbamidrest $\cdot CS \cdot NH_2$ abspaltet und durch den des Benzanilids ersetzt, worauf das Dihydrazidin sich zum Triazol verdichtet. Auch das Hydrazidin aus α -*Diphenylthiosemicarbazid* zeigt große Neigung zur B. heterocyclischer Komplexe; das Hydrazinderivat läßt sich als solches überhaupt nicht fassen, sondern erfährt sofort Ringkondensation nach zwei Richtungen hin: es entstehen zwei Reaktionsprodd., ein farbloses vom F. 190° und ein gelbes Chlorhydrat einer sehr unbeständigen roten Base, welche sich bald in eine farblose, bezw. gelbliche indifferente Verb. vom F. 315° umwandelt, die zur farblosen Verb. vom F. 190° isomer ist. Das farblose Prod. ist aus dem normalerwise zu erwartenden Hydrazidin durch Austritt von Anilin entstanden u. stellt *1,3,4-Triphenyl-5-thio-1,2,4-dihydrotriazol* (XII.) vor, welches sich mittels Quecksilberoxyd glatt zu *1,3,4-Triphenyltriazolon* entschweifeln läßt. Die geschwefelte Verb. ist aber identisch mit dem *Oxydationsprod. des Benzaldiphenylthiosemicarbazons* (XIII.), für welches BUSCH und HOLZMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 324; C. 1901. I. 618) nach dem Vorgang von YOUNG u. EYRE die Thio-biazolformel (XIV.) angenommen haben; diese ist also durch XII. zu ersetzen. Da die Oxydationsprodukte der 4-Alkylthiosemicarbazone ihrem Verhalten nach zweifellos die ihnen von YOUNG und EYRE zugeschriebene Konstitution von Thio-biazolen besitzen, die H-Entziehung also zwischen der Methin- u. der SH-Gruppe erfolgt, so ergibt sich ein wesentlich verschiedener Verlauf der Ringkondensation bei den so gleichartig gebauten 4-Alkylthiosemicarbazonen, $RNH \cdot CS \cdot NH \cdot N : CHR$, und 2,4-Dialkylderivaten, $RNH \cdot CS \cdot NR \cdot N : CHR$. — Während die Natur der aus

Benzanilidimidchlorid u. α -Diphenylthiosemicarbazid entstehenden roten Base noch unaufgeklärt ist, konnte ihr farbloses Umwandlungsprod. als 1,4,5-Triphenyl-3,5-endothiodihydro-1,2,4-triazol (XV.) identifiziert werden. Danach muß entweder das zunächst entstandene Hydrazidin eine Umlagerung erfahren, oder das α -Diphenylthiosemicarbazid selbst hat sich isomerisiert zur β -Verb., mit welcher letzterer sich das Chlorid umgesetzt hat zu einem Hydrazidin (XVI.), dessen Übergang in das Endothiotriazol ohne weiteres verständlich ist.



Experimentelles. β -Benzenylphenyl-p-tolylydrazidin, $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ (II.); aus den Lsgg. von Benzanilidimidchlorid und p-Tolylydrazin in absol. Ä.; im Ä. findet sich Benzanilid, in der zugesetzten 3%ig. HCl-Lsg. die α - und β -Hydrazidine; durch überschüssiges Na-Acetat wird daraus die β -Verb. zur Abscheidung gebracht, aus dem Filtrat derselben die beständigere u. mehr basische α -Verb. mit Ammoniak gefällt; gelbliche Nadeln (aus H_2S -haltigem A.); F. 127—128°; oxydiert sich leicht unter Braunrotfärbung zu Azoverb.; ll. in Ä., Bzl. und Chlf. — α -Benzenylphenyl- β -tolylydrazidin (I.); farblose Nadeln (aus PAe.); F. 109—110°; ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf. — β -Benzenylphenyl-o-tolylydrazidin (vgl. II.); gelbliche Prismen (aus H_2S -haltigem A.); schm. unscharf bei 134—136°; ll. in A., Ä., Bzl. und Chlf.; die alkoh. Lsg. färbt sich mit HgO braunrot. — Benzoylverb. des α -Benzenylmethylphenylhydrazidins, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ (III. oder IV.); aus Methylhydrazinsulfat, wenig W., konz. KOH, absol. A. und äth. Benzanilidimidchlorid; der salzsaure Auszug liefert mit Na-Acetat Diphenylbenzenylamidin; mit festem Kali scheidet sich dann die Benzoylverb. aus; Nadeln (aus absol. A.); schm. bei 185—186° zu einem gelben Öl; l. in W., zwl. in Chlf., swl. in Ä. und Bzl. — HCl-Salz; ll. in A. — 3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (VI.); aus Benzanilidimidchlorid, absol. A. und Hydrazinhydrat; zur Darst. erhitzt man Dibenzoylhydrazid mit 2 Mol. Anilin bei Ggw. von P_2O_5 oder PCl_5 $\frac{1}{2}$ Stde unter Rückfluß; Prismen (aus Eg.); F. 291°. — 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4$ (VII.); rote, quadratische Plättchen (aus Bzl.); F. 192°; zwl. in A.

Benzenylcarbamidophenylhydrazidin (IX.); entsteht in eiskaltem A.; Prismen (aus sd. A.); schm. gegen 189° unscharf unter Entw. von NH_3 ; wl. in Bzl., kaum l. in A.; wird von HgO zur Azoverb. (orangegelbe, gefiederte Blätter) oxydiert. — $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_4 \cdot \text{HCl}$; Prismen (aus A.). — Das Hydrazidin geht bei 200° über in 3,4-Diphenyldihydrotriazolon, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ (X. oder XI.); Nadeln (aus Eg.); F. 254—256°; wl. in A., kaum l. in Ä. — Rote Base aus Diphenylthiosemicarbazid u. Benzanilid-

imidchlorid in h. Bzl.; ziegelrotes Produkt; Chlorhydrat derselben, $C_{20}H_{16}N_3ClS$; citronengelbe Nadeln (aus A.); schmilzt über 290° ; geht in A. oder Ä. in 1,4,5-Triphenyl-3,5-endothiodihydro-1,2,4-triazol (XV.) über; glänzende, schwach gelbliche, derbe Nadeln oder Prismen. — 1,3,4-Triphenyl-5-thio-1,2,4-triazolon (XII.); entsteht auch aus Benzal- α -diphenylthiosemicarbazon mit $FeCl_3$ bei $60-70^\circ$; Nadeln (aus A.); F. 190° . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 89. 310—23. 19/2. Chem. Lab. Univ. Erlangen.)
BLOCH.

Frédéric Reverdin und Karl Widmer, Nitrierung der Acylderivate des *m*-Aminophenols und des *m*-Anisidins. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 37. 155 bis 167. 15/2. — C. 1914. I. 356.)
SCHMIDT.

H. Steinmetz, Krystallographische Untersuchung monosubstituierter Benzoesäuren. Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot COOH$ [von BODEWIG (Ztschr. f. Krystallogr. 4. 62) bereits gemessen]. F. $121,5^\circ$. Monoklin prismatisch, $1,0508 : 1 : 4,2084$, $\beta = 97^\circ 5'$. Am besten aus Lsgg. in W. mit wenig A. oder W. mit etwas A. und HCl, beim langsamen Abkühlen von $50-20^\circ$ im schwedischen Topf. Vollkommene basale Spaltbarkeit. Optische Achsenebene (010). D^{20} 1,322. Mol.-Gew. 122. Mol.-Vol. 92,29. $\chi : \psi : \omega = 2,901 : 2,760 : 11,616$. — Ammoniumsalz, $C_6H_5 \cdot CO_2NH_4$ [von MARIIGNAC (Annales des mines [5] 1857. 12) und ZIRNGIEBL (Ztschr. f. Krystallogr. 36. 137) gemessen]. Rhombisch-bipyramidal $0,9873 : 1 : 2,1503$. Tafeln. Vollkommene basale Spaltbarkeit. $D. 1,26$. Mol.-Gew. 139. Mol.-Vol. 110,14. $\chi : \psi : \omega = 2,927 : 2,960 : 12,732$. — Ammoniumbenzolsulfonat, $C_6H_5 \cdot SO_3NH_4$ (von ZIRNGIEBL bereits gemessen), $0,9646 : 1 : 3,9310$, $\beta = 90^\circ$. $D. 1,342$. Mol.-Gew. 175. Mol.-Vol. 130,40. $\chi : \psi : \omega = 2,997 : 3,252 : 12,782$. — *o*-Chlorbenzoesäure, $C_6H_4 \cdot Cl \cdot CO_2H$. F. 137° . Monoklin-prismatisch, $1,8932 : 1 : 6,1679$, $\beta = 96^\circ 12'$. Nach *c* sehr vollkommen, nach *r* vollkommen spaltbar. Optische Achsenebene senkrecht zu (010). D^{20} 1,544. Mol.-Gew. 156,5. Mol.-Vol. 101,37. $\chi : \psi : \omega = 3,899 : 2,059 : 12,701$. — *o*-Brombenzoesäure, $C_6H_4 \cdot Br \cdot CO_2H$. F. 147° . Monoklin-prismatisch, $1,8224 : 1 : 5,6154$, $\beta = 101^\circ 16'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach (001), deutliche nach (101). Optische Achsenebene senkrecht zu (010). D^{20} 1,929. Mol.-Gew. 201. Mol.-Vol. 104,20. $\chi : \psi : \omega = 3,945 : 2,165 : 12,160$. — *o*-Jodbenzoesäure, $C_6H_4 \cdot J \cdot CO_2H$. F. 161° . Monoklin-prismatisch, $0,7964 : 1 : 0,2880$, $\beta = 110^\circ 28' 30''$. Prismen u. Nadeln. Deutliche Spaltbarkeit nach *m*. Optische Achsenebene senkrecht (010). D^{20} 2,249. Mol.-Gew. 249,9. Mol.-Vol. 110,23. $\chi : \psi : \omega = 1,374 : 1,725 : 0,4968$. — *o*-Aminobenzoesäure, $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CO_2H$. F. 145° . Rhombisch-bipyramidal, $0,6877 : 1 : 0,6161$. Vollkommene Spaltbarkeit nach *a*. Optische Achsenebene (001). D^{20} 1,367. Mol.-Gew. 137. Mol.-Vol. 100,26. $\chi : \psi : \omega = 4,253 : 6,184 : 3,810$. — *o*-Nitrobenzoesäure, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CO_2H$. F. 147° . Triklin-pinakoidal, $0,5364 : 1 : 0,3576$, $\alpha = 131^\circ 11' 30''$, $\beta = 109^\circ 37'$, $\gamma = 61^\circ 54' 30''$. Vollkommene Spaltbarkeit nach *a*, *b* und *c*. D^{20} 1,575. Mol.-Gew. 167. Mol.-Vol. 106,03. $\chi : \psi : \omega = 5,0478 : 9,4098 : 3,3650$. — *o*-Oxybenzoesäure (Salicylsäure), $C_6H_4 \cdot OH \cdot CO_2H$. F. 155° . (Von MARIIGNAC und SADEBECK bereits gemessen). Nach GROTH (Ztschr. f. Krystallogr. 5. 640) ergibt sich $1,0298 : 1 : 0,4344$, $\beta = 91^\circ 22'$. $D. 1,4392$. Mol.-Gew. 138. Mol.-Vol. 95,89. $\chi : \psi : \omega = 6,164 : 5,985 : 2,600$. Vollkommene Spaltbarkeit nach (110), angedeutete nach (001). Optische Achsenebene (010). — *m*-Chlorbenzoesäure, $C_6H_4 \cdot Cl \cdot CO_2H$. F. 153° . Nur mikroskopische Nadeln oder Bündel von größeren Kristallen ohne deutliche Endflächen. — *m*-Brombenzoesäure, $C_6H_4 \cdot Br \cdot CO_2H$. F. 154° . Monoklin-sphenoidisch (Tafeln), $1,2903 : 1 : 5,4285$, $\beta = 91^\circ 43' 30''$. Sehr vollkommen spaltbar nach *c*, vollkommen nach *o*. Ebene der optischen Achsen senkrecht zu (010). D^{20} 1,845. Mol.-Gew. 201. Mol.-Vol. 108,94. $\chi : \psi : \omega = 3,221 : 2,384 : 13,550$. — *m*-Jodbenzoesäure, $C_6H_4 \cdot J \cdot CO_2H$. F. 185° .

System (1,3450 : 1 : 5,6247, $\beta = 91^\circ 29' 30''$), Habitus, Spaltbarkeit u. Achsenebene wie beim Bromsalz. D. 2,171. Mol.-Gew. 248. Mol.-Vol. 114,23. $\chi : \psi : \omega = 3,325 : 2,472 : 13,905$. — *m-Oxybenzoesäure*, $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$. F. 200°. Am besten aus Kohlenstofftetrachlorid mit etwas Äthylacetat. Rhombisch-bipyramidal (Täfelchen), 0,7008 : 1 : 1,2261. Immer zu kugeligen Gruppen verwachsen. Sehr vollkommene basische Spaltbarkeit. Optische Achsenebene die Basis. D.²⁰ 1,463. Mol.-Gew. 138. Mol.-Vol. 94,33. $\chi : \psi : \omega = 3,356 : 4,788 : 5,871$. — *p-Chlorbenzoesäure*, $C_6H_4 \cdot Cl \cdot CO_2H$. F. 235°. Aus Kohlenstofftetrachlorid mit etwas Äthyl- oder Isoamylacetat. Triklin-pinakoidal (Täfelchen und Säulehen), 0,4838 : 1 : 0,2505, $\alpha = 95^\circ 40'$, $\beta = 122^\circ 48'$, $\gamma = 69^\circ 9'$. Sehr vollkommen spaltbar nach *c* und *b*, vollkommen nach *a*. D.²⁰ 1,541. Mol.-Gew. 156,5. Mol.-Vol. 101,56. $\chi : \psi : \omega = 4,955 : 10,244 : 2,565$. — *p-Brombenzoesäure*, $C_6H_4 \cdot Br \cdot CO_2H$. F. 250°. Monoklin-prismatisch (lange, dicke Tafeln), 1,2850 : 1 : 4,8309, $\beta = 95^\circ 24'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach *c*. Optische Achsenebene (010). Mol.-Gew. 1,894. Mol.-Vol. 106,13. $\chi : \psi : \omega = 3,315 : 2,580 : 12,463$. — *p-Jodbenzoesäure*, $C_6H_4 \cdot J \cdot CO_2H$. F. 265°. Monoklin-prismatisch (meist dünne Blätter), 1,3640 : 1 : 5,0229, $\beta = 97^\circ 19'$. Sehr vollkommen spaltbar nach *c*. Optische Achsenebene (010). D.²⁰ 2,184. Mol.-Gew. 248. Mol.-Vol. 113,55. $\chi : \psi : \omega = 3,487 : 2,556 : 12,842$. — *p-Oxybenzoesäure*, $C_6H_4 \cdot OH \cdot CO_2H$. F. 210°. Aus der käuflichen S. (mit H_2O) wurde die wasserfreie erhalten. Monoklin-prismatisch, 2,4326 : 1 : 4,3978, $\beta = 126^\circ 22'$. Vollkommen spaltbar nach *r*. D.²⁰ 1,497. Mol.-Gew. 138. Mol.-Vol. 92,19. $\chi : \psi : \omega = 5,368 : 2,207 : 9,705$. — *p-Nitrobenzoesäure*, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CO_2H$. F. 238°. Monoklin-prismatisch (rechtwinklige Täfelchen), 2,5615 : 1 : 4,2314, $\beta = 96^\circ 38'$. Sehr vollkommen spaltbar nach (001), deutlich nach (100). Optische Achsenebene (010). Starke Achsendispersion. D.²⁰ 1,61. Mol.-Gew. 167. Mol.-Vol. 103,73. $\chi : \psi : \omega = 5,451 : 2,128 : 9,000$. — *p-Aminobenzoensäure*, $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CO_2H$. F. 187° (bereits von NEGRI gemessen). Monoklin-prismatisch, 1,4403 : 1 : 0,7312, $\beta = 100^\circ 10'$. Pseudooktaedrisch. Ziemlich vollkommen spaltbar nach (101). Optische Achsenebene senkrecht zu (010). D.²⁰ 1,393. Mol.-Gew. 137. Mol.-Vol. 98,35. $\chi : \psi : \omega = 6,568 : 4,560 : 3,334$. — Andere Modifikationen wurden bei keiner dieser Verb. erhalten. Die Vergleichsresultate der Messungen sind im Original nachzulesen. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 463—87. 24/2. München.) ETZOLD.

B. Goßner, *Krystallographische Untersuchung von Dinitrobenzoesäuren*. Neue, wirklich einwandfreie morphotropische Beziehungen ließen sich nicht ermitteln, dagegen zeigt sich trotz aller krystallographischen Verschiedenheit eine auffallende Ähnlichkeit in der Größe des spezifischen Volumens, auch ist die Wahrscheinlichkeit einer strukturellen Beziehung der 3,5-Dinitrobenzoesäure, des 1,3,5-Trinitrobenzols u. der Pikrinsäure nicht gering. *2,4-Dinitrobenzoesäure*, $C_6H_3(COOH)(NO_2)_2$. F. 179°. D. 1,672. Aus w. wss. Methylalkohol monokline Tafeln oder auch Prismen, 0,6585 : 1 : 0,8705, $\beta = 97^\circ 9'$. Vollkommene Spaltbarkeit nach (101). Starke negative Doppelbrechung. Optische Achsenebene (010). $2E = 18^\circ$ (Na-Licht). Dispersion außerordentlich stark $\rho < v$. — *2,6-Dinitrobenzoesäure*. F. 202°. D. 1,681. Rhombische Prismen, 0,8847 : 1 : 0,3538. Spaltbarkeit nach (100) vollkommen, nach (010) und (001) deutlich. Starke positive Doppelbrechung. Optische Achsenebene (100). Starke positive Doppelbrechung. $2E = 103^\circ$. Dispersion stark, $\rho < v$. — *3,4-Dinitrobenzoesäure*. F. 163—164°. D. 1,674. Monoklin, meist lamellar verzwillingt, 1,2903 : 1 : 0,4738, $\beta = 92^\circ 20'$. Deutliche Spaltbarkeit nach (010) und (100). Optische Achsenebene senkrecht zu (010). — *3,5-Dinitrobenzoesäure* [die Messungen stimmen wenig mit den bereits von HENNIGES (Ztschr. f. Krystallogr. 7. 523) gegebenen überein]. F. 204—205°. D. 1,683. Monokline Prismen, 1,1294 :

1 : 1,0724, $\beta = 95^\circ 37'$. Spaltbarkeit nach (100) vollkommen, nach (102) deutlich. Optische Achsenebene (010). (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 488—93. 24/2. München.)

ETZOLD.

W. Oechsner de Coninck, *Beitrag zur Kenntnis der Oxybenzoate*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1118; C. 1907. II. 327.) Das normale Calciumsalicylat, $(C_7H_5O_2)_2Ca \cdot 2H_2O$, ist in W. von $15,5^\circ$ zu $2,846\%$, in 95% ig. A. von $16,7^\circ$ zu $1,550\%$ l. Zwischen 70 u. 90° löst sich das Salz sehr leicht in W., jedoch scheidet es sich beim Erkalten der Lsg. nicht immer wieder aus. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, daß das Salz in Berührung mit h. W. ein drittes Mol. Krystallwasser aufnimmt, und daß dieses Trihydrat in k. W. weit leichter l. ist, als das Dihydrat. Durch sd. W. oder sd. A. wird das Calciumsalicylat weder verflüchtigt, noch gespalten. In Aceton ist das Salz swl., in Methylalkohol ll. Am Licht färbt sich die wss. Lsg. des Calciumsalicylats allmählich dunkelgelb. Zwischen 100 u. 115° verliert das Salicylat 1 Mol. W., weiterhin reagiert es mit dem zweiten Mol. Krystallwasser unter B. von CO_2 , Phenol und basischem Salicylat; die CO_2 -Entw. beginnt bei 243 — 244° . Durch die meisten ein- und mehrbasischen SS., sogar durch m- und p-Oxybenzoesäure, wird aus dem Calciumsalicylat Salicylsäure freigemacht. p-Nitrophenol ruft diese Zers. in geringem Maße hervor, o-Nitrophenol, m-Aminophenol, Pikraminsäure u. H_2S sind dagegen wirkungslos. Durch 15 -stdg. Erhitzen im Rohr auf 215° wird eine Umlagerung des Calciumsalicylats in m- oder p-Oxybenzoat nicht bewirkt. (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 72—75. 1/3. Montpellier. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.

F. Mauthner, *Die Synthese der Depside der Pyrogallolcarbonsäure*. Im Anschluß an seine früheren Unterss. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 87. 409; C. 1913. I. 2118) hat Vf. jetzt Verkettungen des Chlorids der Trimethylpyrogallolcarbonsäure mit Phenolcarbonsäuren untersucht.

Experimenteller Teil. *Trimethylpyrogallolcarbonsäure* aus Pyrogallolcarbonsäure und Dimethylsulfat. *2,3,4-Trimethoxybenzanilid*, $C_{16}H_{17}O_4N$. Aus Trimethylpyrogalloylchlorid u. Anilin. Farblose Nadeln aus Eg., F. 103 — 104° , ll. in A. — *Trimethylpyrogalloyl-p-oxybenzoesäure*, $C_{17}H_{16}O_7$. Aus Trimethylpyrogalloylchlorid und p-Oxybenzoesäure. Farblose Nadeln aus verd. Aceton, F. 181 — 182° , ll. in A. und Bzl. — *Methylester*, $C_{18}H_{18}O_7$. Analog dargestellt. Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 129 — 130° , ll. in A. und Bzl. — *Trimethylpyrogalloyl-m-oxybenzoesäure*, $C_{17}H_{16}O_7$. Analog mit m-Oxybenzoesäure. Farblose Nadeln aus verd. Aceton, F. 145 — 146° , ll. in A. u. Bzl. — *Methylester*, $C_{18}H_{18}O_7$. Analog. Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 80 — 81° , ll. in A. und Bzl. — *Trimethylpyrogalloyl-vanillinsäure*, $C_{18}H_{18}O_8$. Analog mit Vanillinsäure. Farblose Nadeln aus verd. Aceton, F. 188 — 189° , ll. in A. u. Bzl. — *Methylester*, $C_{19}H_{20}O_8$. Analog. Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 97 — 98° , ll. in A. und Bzl. — *Trimethylpyrogalloyl-2-oxy-3-naphthoesäure*, $C_{21}H_{18}O_7$. Aus Oxynaphthoesäure und Trimethylpyrogalloylchlorid mit Dimethylanilin. Farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 167 bis 168° , ll. in A. und Bzl. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 89. 302—9. 19/2. [Januar.] Budapest. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

R. Stollé und K. Krauch, *Über einige Abkömmlinge des Hydrazidicarbonhydrazids und Carbohydrazids*. (Fortsetzung von STOLLÉ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2468; C. 1910. II. 1528.) Der früher als *Anisaldehydkondensationsprod.* beschriebene Körper vom F. 218° hat sich als *Zimtaldehydderivat des Hydrazidicarbonhydrazids*, $C_{20}H_{20}O_2N_6$, erwiesen. — *Anisaldehydkondensationsprod. des Hydrazidicarbonhydrazids*, $C_{18}H_{20}O_4N_6$. Aus salzsaurem Hydrazidicarbonhydrazid in W. mittels Anisaldehyd. Krystalle aus A., F. 222° ; unl. in W. und Ä., wl. in h. A. — *Cinnamal-*

carbohydrazid, $C_{10}H_{18}ON_4$. F. 205°; zwl. in A., kaum l. in Ä., unl. in W.; die alkoh. Lsg. gibt mit Chlorkalklsg. eine vorübergehende Gelbfärbung. — *Benzalcarbohydrazid* liefert unter gleichen Bedingungen eine beständige Braunrotfärbung des überschichteten Ä. — *Cinnamalaminourazol*, $C_{11}H_{10}O_2N_4$. Blättchen aus A., F. 234°; unl. in Ä. und W., zwl. in A., ll. in Alkalien. Die alkoh. Lsg. gibt mit alkoh. $AgNO_3$ eine gelblichweiße, in NH_3 l. Fällung; beim Erhitzen tritt Reduktion ein. — *Dibenzoylhydrazidicarbonylhydrazid*, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2$. Aus salzsaurem Hydrazidicarbonylhydrazid in Soda mittels Benzoylchlorid oder beim Erhitzen von Hydrazidicarbonylhydrazid und Benzhydrazid mit Toluol und Pyridin im Rohr auf 70°. Rechteckige Tafeln mit 2 Mol. W. aus W., wasserfreie, längliche Blättchen aus absol. A., F. 197°; unl. in Ä., wl. in h. W., l. in A.; l. in Alkalien mit brauner Farbe. — $Ag_2 \cdot C_{18}H_{14}O_4N_6$. Violetter Nd. — *Dibenzoylazodicarbonylhydrazid*, $(C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N \rightleftharpoons)_2$, entsteht, wenn man zu der Lsg. von Dibenzoylhydrazidicarbonylhydrazid in 20%ig. NaOH Natriumhypochloritlsg. hinzufügt u. die erhaltene Na-Verb. mit verd. Essigsäure verreibt. Gelbrote Nadeln aus A., F. 172° (Zers.), unl. in W., kaum l. in Ä. und Bzl., zwl. in A. Gibt in alkoh. Lsg. mit HJ oder $NaHSO_3$ Dibenzoylhydrazidicarbonylhydrazid. — *Dibenzoylcarbohydrazid*, $C_{12}H_{14}ON_4$. Aus Carbohydrazid in Soda mittels Benzoylchlorid. Rechteckige Blättchen mit 2 Mol. Krystallwasser aus W., wasserfreie, längliche Blättchen aus absol. A., F. 205°; zwl. in h. W., leichter l. in h. A.; l. in Alkalien mit gelblichgrüner Farbe; die ammoniakalische Lsg. reduziert $AgNO_3$ -Lsg. Gibt mit Natriumhypochloritlsg. eine Gelbrotfärbung, die aber sofort unter Gasentw. verschwindet. — Das bereits früher kurz beschriebene *Hydrazidicarbonylhydrazid* wird erhalten, wenn man eine wss. Lsg. von $NaNO_2$ gefrieren läßt und dann eine wss. Lsg. von salzsaurem Hydrazidicarbonylhydrazid einträgt. Nadeln; schm. bei vorsichtigem, langsamem Erhitzen bei 146° unter Zers.; zwl. in W., A., Bzl., ll. in Ä. Wird beim Erwärmen mit W. unter B. von Stickstoffwasserstoffsäure, Hydrazin und CO_2 verseift. Beim Erhitzen von Xylollsg. im Kohlensäurestrom werden Stickstoff, Stickstoffammonium und ein gelblichweißer Körper erhalten, dessen wss. Lsg. saure Rk. zeigt, mit $AgNO_3$ ein gelatinöses Ag-Salz, mit $FeCl_3$ Braunfärbung unter Abscheidung einer Eisenverb. und mit verd. Chlorkalklsg. eine Rotfärbung gibt. Beim Kochen der Xylollsg. des Azids ohne Durchleiten von CO_2 tritt keine Abspaltung von Stickstoffwasserstoffsäure und Entw. von Stickstoff ein. Beim Kochen des Azids mit Pyridin im Kohlensäurestrom erfolgt Abspaltung von Stickstoff und Stickstoffwasserstoffsäure; das aus der Pyridinlsg. ausfallende Prod. gibt beim Erhitzen mit konz. HCl im Rohr auf 250° Hydrazindichlorhydrat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 724—29. 7/3. [16/2.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Paul Sabatier und M. Murat, *Beiträge zur Kenntnis des Benzhydrols; Darstellung des Benzhydrols oder des symmetrischen Tetraphenyläthans*. (Forts. von S. 464.) Die Ausbeute an Benzhydrol bei der Darst. dieser Verb. aus C_6H_5MgBr und Benzaldehyd oder Äthylformiat hängt lediglich von den Bedingungen ab, unter denen das Reaktionsprod. aufgearbeitet wird. Wird das Reaktionsprod. unter Kühlung mit verd. H_2SO_4 zers., die Fl. nach eingetretener Lsg. mit $NaHCO_3$ abgesättigt, die äth. Schicht rasch gewaschen, abgossen, auf dem Wasserbade vom Ä. befreit und abgekühlt, so krystallisiert Benzhydrol in nahezu reiner Form und in guter Ausbeute aus. Unterwirft man dagegen die vom Ä. befreite Fl., anstatt sie krystallisieren zu lassen, der fraktionierten Dest., so erhält man in der Hauptsache symm. Tetraphenyläthan neben Diphenylmethan, Benzophenon u. sehr wenig Benzhydrol. Während reines Benzhydrol ohne merkliche Zers. unter gewöhnlichem Druck destilliert werden kann, zers. sich unreines Benzhydrol, welches z. B. etwas HCl enthält, bei der Dest. fast vollständig in Benzophenon, Diphenylmethan und

vor allem in symm. Tetraphenyläthan. — Ein Gemisch aus gleichen Mol. symm. Tetraphenyläthan und Benzophenon schm. beim Erwärmen zu einer auch unterhalb 0° nicht wieder erstarrenden, dicklichen Fl., die sich durch A. wieder in ihre Bestandteile zerlegen läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 534—37. [23/2.*].

DÜSTERBEHN.

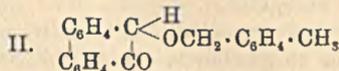
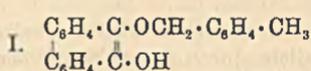
Massol und Facon, *Absorption der ultravioletten Strahlen durch einige Lösungen organischer und anorganischer Farbstoffe.* (Bull. Soc. Chim de France [4] 15. 147 bis 148. 20/2. — C. 1913. II. 1149. 1221.)

DÜSTERBEHN.

Fritz Reitzenstein und Robert Fitzgerald, *Über einige Azoxyverbindungen und die Einwirkung von Dinitrophenylpyridinchlorid auf sulfonierte Verbindungen.* In Fortsetzung einer früheren Unters. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 250; C. 1910. II. 1134) haben die Vff. die durch Oxydation von *Diaminodiphenylmethan* erhaltene Verb. näher untersucht und als Azoxyverb. erwiesen. In gleicher Weise wurde *Benzidinsulfondisulfosäure* oxydiert und das Oxydationsprod. untersucht. Es entstand hier, im Gegensatz zu den Ergebnissen der Oxydation der Diaminostilbendisulfosäure, mit verschiedenen Oxydationsmitteln immer das gleiche Prod. Nachdem in dem Oxydationsprod. die Anwesenheit unversehrter Aminogruppen auf andere Weise festgestellt war, wurde auch die Rk. mit Dinitrophenylpyridinchlorid untersucht. Die Rk. verlief aber anormal. Es wurde in keinem Falle Dinitranilin gebildet. Es wurde dann das benzidinsulfondisulfosaure Natrium selbst gegen Dinitrophenylpyridinchlorid geprüft. Es zeigte sich, daß hierbei eine dem Dinitrophenylpyridinchlorid selbst vollkommen entsprechende Verb. entsteht, die statt des negativen Chlors den Benzidinsulfondisulforest enthält (I.). Die Sulfonylgruppe, bezw. die Sulfongruppe üben also einen schwächenden Einfluß auf die Aminogruppen aus, die nicht mehr die Kraft besitzen, mit dem Dinitrophenylpyridinchlorid in Rk. zu treten. In erster Linie kommt diese Beeinflussung den Sulfongruppen zu, da die Rk. mit benzidinmono- und benzidin-m-disulfosaurem Natrium ebenso verläuft. Analog reagiert Dinitrophenylpyridinchlorid auch auf diaminostilbendisulfosaures Natrium. 2-Naphthylamin-6-sulfosaures Natrium lieferte bei entsprechender Oxydation keine Azoxyverb., sondern ein Azin.

Experimenteller Teil. *p,p'*-Diamino-*p*-azoxydiphenylmethan, $C_{16}H_{14}ON_4$ (II.). Aus *p,p'*-Diaminodiphenylmethan durch Oxydation mit Ferricyankalium u. Alkali. Gelbbraunes Pulver. F. 74—75°, l. in verd. SS. Färbt Wolle u. Seide fleischrot. Liefert bei der Reduktion mit Eisenfeilen Diaminodiphenylmethan. — *p,p'*-*Di-β-naphtholazo-p*-azoxydiphenylmethan (III.). Das Na-Salz $C_{16}H_{12}O_8N_2Na_2$ entsteht aus vorstehender Verb. durch Diazotieren u. Kuppeln mit alkal. β -Naphthol. Tiefroter Nd. — *Farbstoff* $C_{24}H_{16}O_{17}N_4S_6$ (IV.) (*Azoxyverb. der Benzidinsulfondisulfosäure*). Aus dem Natriumsalz der Benzidinsulfondisulfosäure durch Oxydation mit Ferricyankalium, Bleisuperoxyd, Ammoniumpersulfat oder Wasserstoffsuperoxyd. Gelbes Pulver. Färbt Wolle und Seide intensiv rot. Läßt sich diazotieren u. mit β -Naphthol verkuppeln. — Na-Salz. Braunrotes Pulver. Tiefrot l. in W. und in H_2SO_4 . — *Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfonat*, $C_{24}H_{24}O_{16}N_8S_6$ (I.). Aus dem Natriumsalz der Benzidinsulfondisulfosäure und Dinitrophenylpyridiniumchlorid. Tiefrote Blättchen, wl. in A., ll. in h. W. Liefert mit Anilin das ZINCKE'sche Dianilid. Liefert mit Dimethylaminobenzaldehyd eine *Dimethylbenzalverb. des Dinitrophenylpyridiniumbenzidinsulfondisulfonats*, $C_{32}H_{42}O_{10}N_{10}S_6$ (V.). Tiefroter Nd. Die Azoxyverb. der Benzidinsulfondisulfosäure liefert mit Dinitrophenylpyridinchlorid eine analoge Verb. $C_{68}H_{14}O_{55}N_{10}S_6$. Rote Blättchen aus W. Färbt Wolle und Seide gelbrot. Liefert mit Dimethylaminobenzaldehyd eine *Dimethylaminobenzalverb.* $C_{38}H_{62}O_{33}N_{18}S_6$. Fuchsinroter, metallisch grünglänzender Nd. — *Dinitrophenylpyridiniumdiaminostilbendisulfonat*, $C_{36}H_{28}O_{14}N_8S_2$ (VI.). Aus dem Na-

Fällen (o-Xylol, p-Xylol, Pseudocumol und Chinaldin) eine Addition vollzieht und wahrscheinlich \bar{A} . des Phenanthrenhydrochinons entstehen, während in anderen Fällen (Toluol, Äthylbenzol, n-Xylol, Mesitylen und p-Cymol) Reduktion des Phenanthrenchinons zu Phenanthrenhydrochinon stattfindet.



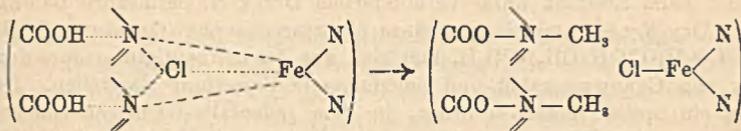
Experimenteller Teil. *Verb.* $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (I. oder II.). Aus Phenanthrenchinon und o-Xylol bei langer Belichtung. Hellgelbe Krystalle aus Lg., F. 148 bis 149°. Liefert mit Benzoessäureanhydrid Phenanthrenhydrochinondibenzoat, mit Phenylhydrazin eine rote *Verb.* vom F. 203—204°, die nicht identifiziert werden konnte. *Verb.* $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Aus Phenanthrenchinon u. p-Xylol bei langer Belichtung. Gelbe Nadeln aus Lg., F. 129—130°, ll. in A., Bzl. u. Eg. *Verb.* $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Aus Phenanthrenchinon u. Pseudocumol bei langer Belichtung. Sterne gelblicher Nadeln aus Lg. und A., F. 148°, ll. in Bzl. und Eg. *Verb.* $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$. Aus Phenanthrenchinon u. Chinaldin bei langer Belichtung. Weiße Nadeln aus Lg., F. 165° unter Zers. Zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten. — $(\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N})_2, \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Gelbrote Nadeln, F. 188—189° unter Zers. Liefert mit Benzoylchlorid anscheinend eine *Verb.* $\text{C}_{85}\text{H}_{50}\text{O}_6\text{N}_9\text{Cl}_3$ (?). Gelbe Krystalle. Unl. in Ä. und Bzl. Unter Zers. l. in A. und Chlf. Mit Phenylhydrazin liefert die *Verb.* $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ das Monophenylhydrazon des Phenanthrenchinons. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 89. 258—70. 19/2. Königsberg. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

H. Hérissey und A. Aubry, *Biochemische Synthese der α, d -Galaktoside*. — α -Methylgalaktosid. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 225—30. 1/3. — C. 1914. I. 886.)

DÜSTERBEHN.

William Küster, *Über die Konstitution des Hämins*. Im Gegensatz zu WILLSTÄTTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 87. 423; C. 1913. II. 1979) betrachtet der Vf. die Addition von Bromwasserstoff und die Loslösung des Eisens bei *Einw. von Bromwasserstoff auf Hämin* als zwei nur lose miteinander verknüpfte Rkk.; auch erfolgt eine andere Formulierung der Konstitution des Hämins. Die Tatsache, daß das Hämin bei *Einw.* von Salzsäure weit weniger Eisen verliert als sein Dimethylester, wird durch die verschiedenartige Bindung des Chlors in den beiden *Verbb.* (vgl. nachstehendes Schema) erklärt. — Die Annahme, daß im Hämin basische Stickstoff-



atome nicht vorhanden sind, sondern bei B. des Hämatoporphyrins durch eine Oxydation entstehen, ist erst dann als richtig anzusehen, wenn der Nachweis der Oxydation bei Herst. des Hämatoporphyrins geführt ist. — Das *Verh.* des Mesohämins bei B. aus Hämin mit Kaliumäthylat, beim Krystallisieren aus Eg. und gegenüber verd. HCl, in dem nach der Formulierung WILLSTÄTTERS die Bindungen fehlen, die nach WILLSTÄTTER die feste Bindung des Eisens bewirken sollen, widerlegt die von WILLSTÄTTER entwickelten Anschauungen. Ebenso wie das Mesohämin beständiger als das Hämin gegen HCl ist, zeigt das De(hydrochlorid)mesohämin eine größere Resistenz gegen HCl als das De(hydrochlorid)hämin. Danach spielen die Vinyl- im Hämin ebenfalls eine die Herausnahme des Fe fördernde Rolle. — Das

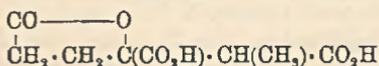
Halogen spielt bei Umsetzungen im Hämin nach Verss. am Bromhämin in bestimmten Richtungen eine wichtige Rolle. — Die analytischen Daten für Hämin und Mesoporphyrin lassen mit mehr Wahrscheinlichkeit auf eine Formel mit C_{84} schließen. — Weiter wird die Annahme eines 16-gliedrigen Ringes im Formelbild des Vf. verteidigt.

Experimenteller Teil. Beim Verss., die eisenfreie Muttersubstanz des Hämatins zu gewinnen, erwies sich Salzsäure allein durch das abgespaltene $FeCl_3$ als Oxydationsmittel für Hämatin. Bei Einw. von ein wenig Jodwasserstoff haltender Salzsäure auf Dimethylhämin, wodurch das Eisen bis auf 1% abgespalten wurde, wurde eine Substanz von der ungefähren Zus. $C_{84}H_{94}O_4N_4$ (die für die Muttersubstanz des Hämatins berechnet ist) erhalten; da sie sich nicht in Natronlauge löste, haben die Carboxyle eine Umwandlung erfahren, die wahrscheinlich durch B. einer Lactambindung bedingt war. Durch Jodwasserstoff haltende 25%ig. HCl wird aus Dimethylhämin das gesamte Eisen herausgespalten, wobei eine jodhaltige Substanz entsteht; unter gleichen Bedingungen nimmt Hämatin unter Verlust des gesamten Fe über 10% Jod auf; die Einw. von Oxalsäure auf Hämatin führt zu einem sehr eisenarmen, in Alkalien unl. Körper. Durch mehrstündiges Erhitzen von Mesohämin mit 10%ig. HCl im Einschlußrohr werden nur Spuren von Eisen abgespalten. Durch mehrmaliges Erhitzen von Hämatin mit 10%ig. HCl wurden ca. 80% Fe abgespalten; die restierende Substanz enthielt kein unverändertes Hämatin, da sie sich in methylalkoh. H_2SO_4 nicht löste; sie ist unl. in wss. Laugen, löste sich allmählich beim Erwärmen mit alkoh. Lauge. Bei 6-stdg. Erhitzen von De(hydrochlorid)mesohämin mit 10%ig. HCl wurden nur Spuren von Eisen abgespalten, bei der gleichen Behandlung mit 25%ig. HCl entstanden geringe Mengen Mesoporphyrin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 88. 377—88. 3/12. [10/11.] 1913. Stuttgart. III. chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

FÖRSTER.

William Küster und Johannes Weller, Über die Synthese der Hämatinsäure.

Die Hämatinsäure lagert beim Kochen mit KOH die Elemente eines Mol. W. an. Aus dem nach der Entfernung der unveränderten Hämatinsäure verbleibenden Gemisch von Reaktionsprodd. läßt sich das bei 170° schm. Lacton einer γ -Oxy- β , γ , ϵ -

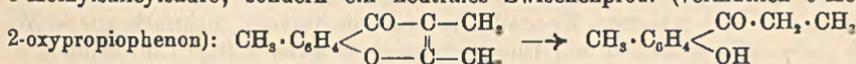


pentantricarbonsäure (s. Formel) isolieren. Aus den Mutterlaugen des Lactons werden krystallinische, unscharf schm. Prodd. gewonnen; ihre Abstammung von der Hämatinsäure zeigt sich dadurch, daß sie beim Erhitzen auf 245° Methyläthylmaleinsäureanhydrid und beim Kochen mit 40%ig. KOH oder beim Erhitzen unter vermindertem Druck Hämatinsäure liefern. Eine mit der γ -Oxy- β , γ , ϵ -pentantricarbonsäure strukturisomere β -Oxysäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, läßt sich aus der α -Acetylglutarsäure durch Anlagerung von Cyanwasserstoff und nachfolgende Verseifung darstellen. Das Rk.-Prod. ist ein optisch inaktiver Sirup, in dem jedenfalls Gemische von stereoisomeren Körpern vorliegen. Aus ihm wird nicht durch Kochen mit KOH, wohl aber beim langsamen Erhitzen auf 183° unter 9 mm Druck Hämatinsäure, u. zwar in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Hierdurch wird die analytisch schon bewiesene Konstitutionsformel der Hämatinsäure auf synthetischem Wege bestätigt.

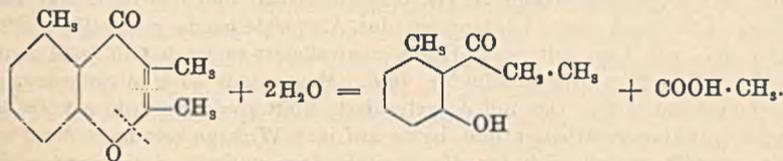
— β -Oxy- β , γ , ϵ -pentantricarbonsäure entsteht neben γ -Acetylbuttersäure, wenn man eine Lsg. von α -Acetylglutarsäureester in absol. Ä. mit KCN + HCl (D. 1,19) umsetzt und das erhaltene Nitril durch Erhitzen mit 25%ig. HCl auf dem Wasserbade verseift. Farbloser Sirup, der neben der Oxysäure auch ihr Lacton enthält. — $\text{Ag}_3 \cdot \text{C}_8\text{H}_9\text{O}_7$. — Methylester, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_7(\text{CH}_3)_3$. Aus dem Ag-Salz und CH_3J . Kp.₁₀ ca. 170°. — Hämatinsäure. Beim Erhitzen des sirupösen Gemisches der Oxysäuren auf 183° unter 9 mm Druck. — Lacton der γ -Oxy- β , γ , ϵ -pentantricarbonsäure. Beim

Kochen der Hämatinsäure mit 40%ig. KOH. Ätherhaltige(?) Krystalle aus Ä. + PAe.; Krystalle aus W., F. 169—170°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 532—36. 21/2. [6/2.] Stuttgart. 3. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

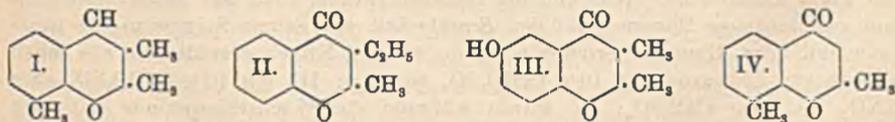
H. Simonis und C. B. Alfred Lehmann, *Über alkylierte Chromone und ihre Spaltungsprodukte*. Anschließend an frühere Veras. über die Kondensation von Phenolen mit β -Ketonsäureestern (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2014; C. 1913. II. 514) berichten Vff. über Unterss., welche unter Verwendung von Methylacetessigester u. Acetessigester, sowie von Kresolen u. Hydrochinon angestellt wurden. Die hydrolytische Spaltung der Chromone wurde für Konstitutionsbeweise benutzt. Es scheint, als ob die Unbeständigkeit des p-Pyronringes gegen sd., verd. Alkalilsg. eine allgemeine Eigenschaft der Chromone ist, welche diese scharf von den isomeren Cumarinen unterscheidet. Bei der Spaltung lieferte: *1,2-Dimethylchromon Salicylsäure*, *5-Nitro-1,2-dimethylchromon 5-Nitrosalicylsäure*, *1,2,5-Trimethylchromon p-Kresotinsäure*, *1,2,3-Trimethylchromon 3-Methylsalicylsäure*, *1-Äthyl-2-methylchromon Salicylsäure*, *2,3-Dimethylchromon 3-Methylsalicylsäure* u. *5-Oxy-1,2-dimethylchromon Gentisinsäure*. Das 1,2,6-Trimethylchromon lieferte nicht die erwartete 6-Methylsalicylsäure, sondern ein neutrales Zwischenprod. (vermutlich 6-Methyl-



Bemerkenswert ist demgegenüber das Verhalten der phenylierten und hydroxylierten Chromone zu Alkalien. — Das von PETSCHCK, SIMONIS als *1,2,4-Trimethylchromon* angesprochene Kondensationsprod. aus m-Kresol und Methylacetessigester widerstand der Hydrolyse. Wahrscheinlich liegt in der Verb. 1,2,6-Trimethylchromon vor; die CH_3 -Gruppe in 6-Stellung dürfte ein sterischer Hinderungsgrund sein für die hydrolytische Spaltung an der Carbonylgruppe. Tatsächlich findet die Hydrolyse nur an dem Ringsauerstoff statt, und es fällt nach mehrstdg. Kochen mit verd. NaOH ein farbloses Öl, das, nach seinen Eigenschaften zu schließen, *6-Oxy-6-methylpropioiphenon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, darstellt. Da in der Mutterlauge Essigsäure nachgewiesen werden konnte, so verläuft die Spaltung nach:



Durch Kondensation von Methylacetessigester mit o-Kresol in Ggw. von P_2O_5 entsteht *1,2,3-Trimethylchromon* (I.); glänzende Prismen aus verd. A.; F. 122°; l. in sd. W., Aceton, Bzl. — *Oxim*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, flache, rhombische Tafeln oder Schüppchen aus A.; F. 109°. — *1,2,5-Trimethylchromonoxim*, abgebrägte Nadeln; F. 176°; sublimiert leicht; wird nicht gespalten durch 4-stdg. Kochen mit 15%ig. H_2SO_4 . — *1,2,6-Trimethylchromonoxim*, fächerartige Blättchen vom F. 214°.



Der Nachweis der Doppelbindung in den drei Trimethylchromonen wurde durch die Addition von Br in CS_2 -Lsg. erbracht. Die Dibromide, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_2$, sind sehr unbeständig u. geben leicht Brom ab. 1,2,3-Trimethylchromondibromid, orange

Nadeln; F. 142°. Gleiches Aussehen besitzt die 1,2,5-Verb. (F. 115°) u. die 1,2,6-Verb. (F. 175°). — 1,2,3-Trimethylchromon gibt beim Kochen mit 3%ig. KOH 3-Methylsalicylsäure (F. 165°). — 1-Äthyl-2-methylchromon (II.), aus Phenol und Äthylacetessigsäureäthylester in Ggw. von P_2O_5 ; farblose Blättchen aus verd. A.; F. 90°; unl. in k. W.; l. in 25%ig. HCl (unter Salzbildung). Liefert bei der hydrolytischen Spaltung mit verd. NaOH Salicylsäure und Diäthylketon. — 5-Oxy-1,2-dimethylchromon (III.), aus Methylacetessigester und Hydrochinon in Ggw. von A. u. P_2O_5 ; farblose Nadeln aus A.; F. 242°; l. in Aceton und A. L. in NaOH; ergibt bei der hydrolytischen Spaltung Gentsinsäure (F. 199°). — 2,3-Dimethylchromon (IV.), aus Acetessigester u. o-Kresol; farblose Nadeln aus verd. A.; F. 115°; ll. L. in 25%ig. HCl. Die hydrolytische Spaltung führt zu o-Homosalicylsäure. — Aus den verschiedenen Beispielen ergibt sich, daß die neue Synthese von Chromonen allgemeiner Anwendung fähig ist. — Unterwirft man das 1,2-Dimethylchromon (F. 97°) der Wasserdampfdest. in Ggw. von Phenolnatrium, so gehen in einer Ausbeute von 50% weiße Nadeln vom F. 85° über. Der Körper besitzt die gleiche Zus. und die gleichen Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial; Vf. nennen ihn 1,2-Isodimethylchromon. Er bildet rhombische (FOCK) Krystalle, während das 1,2-Dimethylchromon im monoklinen System kristallisiert (Abbildungen im Orig.). Das Gemisch beider Körper schm. bei 80–85°. Krystallisiert man die Isoverb. mehrfach aus h. W. unter jedesmaligem Impfen mit Dimethylchrom, so kann völlige Umwandlung in diese Form erreicht werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 692–99. 7/3. [13/2.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Physiologische Chemie.

Gordon Sharp, *Ist Digitalissäure (eine Harzsäure) das aktive Prinzip der Digitalispflanze?* Die Arbeit des Vfs. stellt eine Nachprüfung der Unterss. KOLIPINSKI'S dar (vgl. STEPHENSON, Pharmaceutical Journ. [4] 38. 165). Zur *Herst. von Digitalissäure* werden getrocknete und feingepulverte Digitalisblätter 4 Tage lang mit der 20fachen Menge Ä. (D. 0,720) digeriert und dann mit 100 Tln. Ä. perkoliert. Das nach dem Verdampfen des Ä. verbleibende grüne Harz wird in k. NaOH gel., die Lsg. mit verd. H_2SO_4 neutralisiert und mit 60%ig. A. auf die Stärke der officinellen Digitalistinktur verd. Man erhält so eine tiefgrüne, nicht bitter schmeckende Lsg. Das mit Ä. extrahierte Blätterpulver wurde mit 60%ig. A. auf Digitalistinktur verarbeitet und beide auf ihre Wirksamkeit nach der Froschmethode geprüft, wobei sich für die Digitalissäure nach 19 Stdn. noch kräftiger Herzschlag ergab, während die Tinktur aus den extrahierten Blättern den Anforderungen der Pharmakopöe vollständig entsprach. (Pharmaceutical Journ. [4] 38. 360. 14/3. Edinburgh.) GRIMME.

D. H. Wester, *Über den Ölgehalt von Samen Sinapis (nigrae). Lokalisation einiger Alkaloide. Das Alkaloid von Vasconcellea hastata. Über Blausäuregehalt von Folia Laurocerasi.* Während der Sommer 1912 u. 1913 hat der Vf. den Einfluß verschiedener Düngung auf den *Senfölgehalt* von Samen Sinapis nigrae nachgeforscht. Ein Haufen Gartenerde wurde über 4 Kübel verteilt; Vers. I blieb ungedüngt; II wurde mit 10 g $(NH_4)_2SO_4$ gedüngt; III mit 10 g $(NH_4)_2SO_4$, 5 g KNO_3 und 5 g $CaHPO_4$; IV wurde während der Wachstumsperiode mit 10 g $(NH_4)_2SO_4$ und wenig Mn-Acetat gedüngt.

Die Samen enthielten: I 0,82%, II 1,20%, III 1,18%, IV 0,93% *Allylsulfo-cyanid*. — Der Vf. versuchte, in 25 alkaloidhaltigen Pflanzen die Lokalisation der *Alkaloide* festzustellen. Nur Jodjodkaliumlösung oder Joddämpfe eigneten sich

für den genannten Zweck. Die Blätter von *Buxus sempervirens* enthalten das Alkaloid in den Epidermiszellen. *Ruta graveolens*: die Epidermiszellen von Blatt, Hauptnerv und Blattstiel zeigen Alkaloidrk. *Carica papaya*: Alkaloidrk. in der Epidermis der Blätter und der Stengel und in den Nerven. Die Rk. war stärker bei jüngeren Blättern; gelbe Blätter enthalten kein Alkaloid. *Vascanellea hastata*: Die Alkaloidrk. geben: die Epidermiszellen der Blätter; im Hauptnerv fast alle Zellen; im Blatt- und Blütenstiel zeigen die Epidermis u. fast alle Markzellen die Rk.; die Pflanze enthält das Alkaloid *Carpain*, F. 118° (korr.). *Erythroxyton Coca*: Alkaloid in der Epidermis des Blattes und des Blattstiels. — Der Vf. untersuchte im Laufe von 2 Jahren, den *Blausäuregehalt* der Blätter von *Folia Laurocerasi*, den Einfluß des Alters und der Düngung auf den HCN-Gehalt festzustellen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

		A.		B. (Düngungsvers., wie beim Senf)	
		1912 HCN %	1913 HCN %	1912 HCN %	1913 HCN %
1/6.	jung . . .	0,172	0,213	—	—
	alt . . .	0,052	0,059	—	—
1/7.	jung . . .	0,143	0,170	0,192	0,201
	alt . . .	0,052	0,056	0,143	0,170
1/8.	jung . . .	0,112	0,162	0,156	0,180
	alt . . .	0,046	0,056	0,112	0,162
1/9.	jung . . .	0,110	0,159	—	—
	alt . . .	0,051	0,056	—	—

(Pharmaceutisch Weekblad 51. 205—8. 28/2. 229—32. 7/3.; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 24. 123—31. [14/1.] Haag.)
SCHÖNFELD.

Upendra Nath Brahmachari, *Eine Untersuchung über den physikochemischen Mechanismus der Hämolyse durch spezifische Hämolsine*. Es wurde die Widerstandsfähigkeit mit Amboceptor versehener menschlicher Erythrocyten gegenüber der Hämolyse unter dem Einfluß von dest. W. bestimmt. Die hämolytischen Antiseren wurden von Hühnern u. Kaninchen gewonnen, die durch Injektion von gewaschenen menschlichen Blutkörperchen immunisiert worden waren. Es wurde merkwürdigerweise ein merkliches Anwachsen der Widerstandskraft der Erythrocyten festgestellt. Zur Erklärung stellt Vf. die Hypothese auf, daß bei der Einw. des Hämolsins, während deren der Amboceptor sich mit dem Blutkörperchen durch Adsorption verbindet, die Poren der Außenwand des Blutkorpuskels sich verengen. Die die Hämolyse hervorrufende Diffusion ist aber abhängig von der Porengröße. Ein chemischer Prozeß dagegen erfolgt erst nach der Einwirkung des Komplements (vgl. BAYLISS, Proc. Royal Soc. London. Serie B. 84. 81), indem die Moleküle des kolloidalen Komplexes in jedem Erythrocyten sich kondensieren, und so die Poren wieder öffnen, so daß durch Hämoglobindiffusion die Hämolyse eintreten kann. Durch diese Theorie wird auch die von SUTHERLAND u. MC CAY (Biochem. Journ. 5. 1) beobachtete hemmende Wrkg. hypertotonischer Salzlsgg. auf spezifische Hämolsine erklärt, da alsdann durch Wasser-Exosmose aus den Blutkörperchen diese sich verdichten und der Hämolyse entgegenwirken. Diese Erklärung wird bestätigt durch Verss. des Vf. über das Verhalten mit Amboceptor versehener, zum Teil mit Komplement behandelter Blutkörperchen in normalen und halbnormalen Salzlsgg. (Biochem. Journ. 7. 562—67. Dez. [2/10.] 1913. Campbell Medical School. Calcutta.)

FRANCK.

Rudolf Höber und Otto Nast, *Beiträge zum arteigenen Verhalten der roten Blutkörperchen. I. Hämolyse bei gleichzeitiger Einwirkung von Neutralsalzen und anderen cytolysierenden Stoffen.* Bei der Kombination von Saponin oder Sapotoxin mit Alkalisalzlsgg. behält die Kationenwrkg. auf die Hämolyse der Blutkörperchen von Pferd, Schwein, Kaninchen und Meerschweinchen ihre Reihenfolge: $\text{Li} < \text{Na} < \text{Rb} < \text{K}$ bei. Bei Ziege, Mensch, Rind, Hammel führt diese Kombination aber zu einer direkten Umkehrung der Reihe: $\text{Li} > \text{Na} > \text{Rb} > \text{K}$; die Blutkörperchen von Katze u. Hund nehmen eine Zwischenstellung ein. Dieses Verhalten steht offenbar in engsten Beziehungen zum Binnenelektrolytgehalt der Zellen, wie aus einem Vergleich mit den Zahlen für den Phosphatgehalt, nach ABDERHALDENs Bestst., hervorgeht. Auch andere Hämolytica beeinflussen die Wrkg. der Alkalisalze in für die verschiedenen Tierarten verschiedener Weise. Die Wirkungsreihe der Anionen wird durch Saponin u. Sapotoxin ebenfalls umgedreht, und zwar bei allen untersuchten Tierarten, während von anderen Hämolytica Kobragift die Reihe nicht umkehrt, u. Agaricin eine ähnliche Gruppierung der verschiedenen Tierarten aufweist, wie sie bei den Kationen das Saponin ergab. — Nach der Anschauung der Vf. bedingt die Menge der Binnenelektrolyte ein für jede Tierart charakteristisches Maß von Konservierung der Plasmakonsistenz, das in dem spezifischen Verhalten bei der kombinierten Hämolyse seinen Ausdruck findet. (Biochem. Ztschr. 60. 131—45. 28/2. [27/1.] Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

Shuzo Kozawa, *Beiträge zum arteigenen Verhalten der roten Blutkörperchen. II. Kataphorese und Hämolyse.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Ergebnisse sind von Vf. folgendermaßen zusammengefaßt. Die Unters. der *Kataphorese von Blutkörperchen* verschiedener Tierarten, die in Phosphorsäure-Phosphatmischungen suspendiert sind, lehrt, daß diejenige H-Ionenkonzentration, bei der Bewegung weder zur Kathode, noch zur Anode vorhanden ist, von Art zu Art wechselt. Die Blutkörperchen von Kaninchen und Meerschweinchen werden durch die geringsten, die Blutkörperchen von Hammel, Rind u. Schwein durch die größten H-Ionenkonzentrationen entladen, die Blutkörperchen von Katze, Pferd, Mensch, Ziege, Hund nehmen eine Mittelstellung ein. Ungefähr die gleichen Artdifferenzen findet man, wenn man die Entladung der Blutkörperchen durch die 3-wertigen La-Ionen vornimmt.

Auch die *Hämolyse* in Phosphatmischungen erfolgt bei artspezifisch verschiedenen H-Ionenkonzentrationen, und die Reihenfolge der Tiere bzgl. der Empfindlichkeit ihrer Blutkörperchen gegenüber den hämolytischen Eigenschaften der Ionen ist ungefähr die gleiche, wie sie für die Empfindlichkeit gegen deren umladenden Eigenschaften gefunden wurde. — Es gibt gewisse La-Konzentrationen, bei denen die Blutkörperchen am leichtesten hämolyisieren, während geringere oder höhere Konzentrationen weniger schädlich sind. Ebenso gibt es mittlere La-Konzentrationen, bei welchen Eiweißkörper maximal ausflocken.

Es liegt nach allen diesen Ergebnissen nahe, die Hämolyse als Folge des Ausflockens der Zellkolloide im isoelektrischen Punkt aufzufassen (vgl. MICHAELIS und TAKAHASHI, Biochem. Ztschr. 29. 439; C. 1911. I. 403). (Biochem. Ztschr. 60. 146—58. 27/2. [27/1.] Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

Shuzo Kozawa, *Beiträge zum arteigenen Verhalten der roten Blutkörperchen. III. Artdifferenzen in der Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen.* (Vgl. vorst. Ref.) Durch Hämatokritverss. sowie durch chemische Analyse wird gezeigt, daß die Blutkörperchen von Mensch, Affe u. Hund sich durch erhöhte Durchlässigkeit von denen anderer Tiere (Rind, Schwein, Meerschweinchen, Kaninchen, Pferd, Ziege, Katze, Hammel) wesentlich unterscheiden. Diese Durchlässigkeit betrifft aber nur die einfachen Hexosen u. Pentosen u. steigt in der Reihenfolge: Lävulose < Glu-

cose < Sorbose, Galaktose, Mannose < Xylose, Arabinose. Für alle anderen geprüften Substanzen: Heptose, Methylglucoside, Methylpentose, Hexite, Pentite, Disaccharide, Aminosäuren und Salze organischer SS. sind die Blutkörperchen von Mensch, Affe u. Hund ebensowenig durchlässig wie die der anderen Tiere. — Es gelingt nicht, die Permeabilität der Blutkörperchen durch Milchsäure, durch fermentlähmende Stoffe, durch Prodd. innerer Sekretion oder durch Salze zu ändern. (Biochem. Ztschr. 60. 231—56. 27/2. [3/2.] Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSEN.

W. J. Penfold und H. Violle, *Sensibilisierung des Organismus für einige Bakterienprodukte durch Hämolyse*. Viele Bakterienprodd. werden bedeutend giftiger, wenn man sie in destilliertem W. gel. injiziert, weil sich zur Toxizität der Bakterienprodd. die schädliche hämolytische Wrkg. des destillierten W. addiert. Vff. nennen dieses Phänomen Toxohämolyse. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 521 bis 522. [16/2.*]) GUGGENHEIM.

Leo Adler, *Über Jodschädigungen der Hoden*. Ausführliche Publikation der S. 160 vorläufig mitgeteilten Befunde. Aus den histologischen Unterss. geht hervor, daß die Jodschädigungen der Hoden von entsprechenden anatomischen Veränderungen des Keimdrüsenorgans begleitet sind. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 75. 362—90. 19/2. Berlin-Schöneberg. Patholog. Inst. des Auguste Viktoria-Krankenhauses.) GUGGENHEIM.

Roland Victor Norris, *Die Hydrolyse von Glykogen durch diastatische Enzyme. II. Der Einfluß von Salzen auf den Verlauf der Hydrolyse* Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Biochem. Journ. 7. 26; C. 1913. II. 885.) Es wurde die Beeinflussung der *Glykogenhydrolyse* durch Diastaselsg., gewonnen aus einem BUCHNERSchen Extrakt von Schweinepankreas, bei Zusatz von verschiedenen Salzen untersucht. Wurde Substrat- und Enzymlsg. einige Tage getrennt dialysiert und dann vereinigt, so konnte keine Hydrolyse beobachtet werden. Die Aktivität des Enzyms wurde dagegen wieder hergestellt durch Zusatz kleiner Mengen von Salzen, u. zwar erwiesen sich dabei die Salze der Halogenwasserstoffsäure in der Reihenfolge: Jodide, Bromide, Chloride fortschreitend als am wirksamsten. Ebenso konnte bei Nitraten eine leicht aktivierende Wrkg. festgestellt werden. Sulfate dagegen stellten die Wirksamkeit der dialysierten Enzymlsg. nicht wieder her, doch hatten sie auch keinen zerstörenden Einfluß (vgl. GRÜTZNER, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 91. 195; C. 1902. II. 946). Die zur Hervorbringung der maximalen Hydrolyse nötige Salzkonz. steigt mit zunehmender Enzymkonz., doch scheint sie innerhalb der vom Vf. untersuchten Grenzen von der Glykogenkonz. unabhängig zu sein. Wahrscheinlich ist das Anion der für die Wirksamkeitssteigerung in Betracht kommende Faktor, während die Natur des Kations, speziell seine Wertigkeit, ohne Einfluß sein dürfte. (Biochem. Journ. 7. 622—29. Dez. [17/11.] 1913. Lister Institute. London.) FRANCK.

René Guyot, *Säurelösliches Harneiwweiß*. Vf. hat im Harn einer Kranken während dreier Jahre Eiweiß gefunden, welches er als „säurelösliches Eiweiß“ bezeichnet. Dieses säurelösliche Eiweiß besitzt die Eigenschaften des acetolöslichen Eiweißes von PATEIN, indessen verhindert hier nicht nur die Essigsäure, sondern auch jede andere andere S., wie HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 u. Trichloressigsäure, die Fällung des Eiweißes in der Hitze. In neutraler Lsg. wird das säurelösliche Eiweiß beim Erhitzen gefällt; ein nachträglicher Zusatz von S. bringt das Koagulum nicht wieder in Lsg. Starker A. u. konz. HNO_3 fällen das genannte Eiweiß gleichfalls. In der zuvor angesäuerten, h. Lsg. wird durch NaCl , Na-Acetat, Na-Phosphat, Na-Metaphosphat und Na_2SO_4 das Eiweiß in Flocken gefällt. MgSO_4 fällt

nicht. Es liegt ein *Seroalbumin*, aber kein Globulin, keine Albumose und kein BENCE JONESsches Eiweiß vor. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 245—48. 1/3.)

DÜSTERBEHN.

F. Langenskiöld, *Über die Widerstandsfähigkeit einiger lebender Gewebe gegen die Einwirkung eiweißspaltender Enzyme*. Bei der Durchspülung des Dünndarms lebender Hunde mit Hundemagensaft wird die Schleimhaut kräftig verdaut. Sorgt man dafür, daß die Darmschleimhaut vorher größere Mengen von Pepton aufsaugt, so wird die Verdauung der Schleimhaut durch nachträglich durchgeleiteten Magensaft erheblich weniger intensiv. Das Pepton übt also eine schützende Wrkg. aus. Die Schleimhaut der Harnblase wird sowohl vom Pankreassaft wie vom Magensaft derselben Tierart verdaut, rascher und vollständiger aber von letzterem. Die lebenden Gewebe sind also, entgegen der üblichen Anschauung, durchaus nicht widerstandsfähig gegen die Verdauungsfl.

Die Theorie vom V. eines Antipepsins in der Magenschleimhaut wird durch Verss. des Vf. jeder Stütze beraubt. Die Präparate, wie sie u. a. WEINLAND (Ztschr. f. Biologie 44. 1; C. 1903. I. 181) aus der Magenschleimhaut gewann, enthalten so viel Eiweißabbauprodukt, daß deren Ggw. allein die Hemmung der Pepsinwrkg. vollständig erklärt. (Skand. Arch. f. Physiol. 31. 1—74. 27/2. 1914. [27/10. 1913.] Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

H. D. Dakin und H. W. Dudley, *Über „Glyoxalase“, ein Enzym, das Milchsäure aus Methylglyoxal bildet. Antwort an Neuberg*. Die von NEUBERG (Biochem. Ztschr. 55. 495; C. 1913. II. 1789) erhobenen Prioritätsansprüche bzgl. der Entdeckung von Enzymen, die *Methylglyoxal* in *Milchsäure* überführen, werden von den Vff. unter Hinweis auf Inhalt und Datum ihrer zahlreichen Arbeiten über dieses Thema zurückgewiesen. Die von dem gleichen Autor empfohlene Einreihung der „Glyoxalase“ unter die Ketonaldehydmutasen ist irrig, da die Glyoxalase hinsichtlich des Mechanismus der von ihr bewirkten Rkk., ihrer Verteilung im Organismus u. ihres Verhaltens gegen Pankreasextrakt von den Aldehydmutasen völlig verschieden ist. (Biochem. Ztschr. 59. 193—94. 22/1. 1914. [30/10. 1913.] New York, HERTER Lab.)

RIESSER.

C. Neuberg, *Bemerkung zu den vorausgehenden Auslassungen von Dakin und Dudley*. Gegenüber den vorst. referierten Ausführungen von DAKIN u. DUDLEY beharrt Vf. auf seinem Standpunkt. (Biochem. Ztschr. 59. 194. 22/1.)

RIESSER.

H. M. Vernon, *Die Abhängigkeit der Oxydasewirkung von Lipoiden. II*. Die von BATTELLI und STERN (Biochem. Ztschr. 52. 226; C. 1913. II. 595) gefundene Übereinstimmung zwischen den das „Succinicoxydon“ der Gewebe vernichtenden Konzentrationen verschiedener Narkotica u. denjenigen, welche die Nucleoproteide der Gewebe aus ihren Aufschwemmungen fällen, gilt nicht für die *Indophenoloxydase* im allgemeinen. Zwar existiert ein solcher Parallelismus beim A. und nähert auch bei Chloralhydrat und Aceton, bei der Mehrzahl der anderen untersuchten Narkotica aber sind die Unterschiede der die Oxydasewrkg. vernichtenden und der nucleoproteidfällenden Konzentrationen sehr erhebliche. Zudem ist die Fällbarkeit der Gewebsaufschwemmungen durch die Narkotica sehr variabel, hängt auch, im Gegensatz zur Oxydasewrkg., in hohem Maße von der Zeit ab, die vom Tode des Tieres bis zur Anstellung der Verss. verstreicht. Die Übereinstimmung zwischen der durch Narkotica bewirkten Nucleoproteidfällung und Oxydasenzerstörung kann daher im günstigsten Falle nur eine zufällige sein und ist nicht geeignet, die vom Vf. aufgestellte Theorie der *Abhängigkeit der Oxydasewrkg. vom Zustand der Lipoiden* zu widerlegen.

Diese Theorie wird weiterhin dadurch gestützt, daß die Beziehungen zwischen den die Oxydase schädigenden narkotischen Konzentrationen und den nach neuen Bestst. des Vfs. (Journ. of Physiol. 47. 15; C. 1913. II. 2152) ermittelten narkotisierenden Grenzwerten für Kaulquappen viel engere sind, als man bei Benutzung der älteren Zahlen von OVERTON annehmen konnte. Ferner wurde konstatiert, daß die charakteristischen Unterschiede in der narkotisierenden Wrkg. von A., Aceton u. Chloralhydrat bei verschiedenen Temp. sich im gleichen Maße bei der Hemmung der Oxydasewrkg. zeigen; nur Benzamid macht davon eine Ausnahme, da es zwar bei 3° stärker narkotisch wirkt als bei 36°, die Oxydasewrkg. aber bei 17° und bei 36° gleich stark angreift.

Das Verhalten der Gewebsoxydasen gegenüber narkotischen Mitteln wird auch vom Wachstum der Tiere beeinflußt. So zerstört A. von 6 m 90% der Nierenoxydase von neugeborenen Ratten, aber nur 46% von ausgewachsenen. Die Oxydase des Herzmuskels zeigt diese Altersunterschiede allerdings nicht. Vielleicht spielen hier Änderungen in der Zus. der Zellipoide während des Wachstums eine Rolle. (Biochem. Ztschr. 60. 202—20. 27/2. 1914. [26/12. 1913.] Oxford. Physiol. Inst. d. Univ.)

RIESSER.

A. Bach, *Über das Wesen der sogenannten Tyrosinasewirkung.* Bei der Einw. von Tyrosinase auf Tyrosin beobachtet man eine Reduktion, die sich gut nachweisen läßt, wenn man nach Eintritt der Rotfärbung die Luft durch N oder CO₂ verdrängt: es tritt dann sofort Entfärbung ein. Kocht man diese farblose Lsg. zur Zerstörung des Ferments auf und fügt dann Phenolase oder Peroxydase + H₂O₂ hinzu, so treten schnell die für die Tyrosinasewrkg. charakteristischen Färbungen auf. Phenolase ist aber stets in der Tyrosinase vorhanden. Es entstehen also bei der Einw. der Tyrosinase zunächst durch einen hydroklastischen Oxydoreduktionsprozeß aus dem Tyrosin Prodd., die weiterhin einer Oxydation durch die Phenolase unterliegen. Jene vorbereitenden Rkk. beruhen auf der Wrkg. eines Ferments, das, vielleicht nach dem Typus der STRECKERSchen Rk., zunächst aus der Aminosäure den entsprechenden Aldehyd, im Falle des Tyrosins also p-Oxyphenylacetaldehyd, bildet, der dann durch die Phenolase zu Farbstoffen oxydiert wird. Vf. nennt dieses Ferment, das auch auf andere Aminosäuren wirkt, *Aminoacidase*. Es bedarf zu seiner Aktivierung der Ggw. des O₂.

Aus den Verss. geht also hervor, daß die scheinbar spezifische Wrkg. der Tyrosinase durch die kombinierte Wrkg. zweier nichtspezifischer Fermente zustande kommt, der das Tyrosin zur Oxydation vorbereitenden Aminoacidase und der oxydierenden Phenolase. (Biochem. Ztschr. 60. 221—30. 27/2. [2/2.] Genf. Privatlab. d. Vfs.)

RIESSER.

A. Reprew, *Das Spermin ein Oxydationsferment.* Unter dem Einfluß des Spermins (nach subcutaner oder intravenöser Applikation) wird bei Kaninchen innerhalb 1—2 Tagen nach der Einfuhr im Vergleich zur Norm mehr CO₂ ausgeschieden, O₂ aber in größerem Maße absorbiert. Es findet gleichsam eine Erhöhung der Oxydationsprozesse mit nachfolgendem Absinken selbst unter die Norm statt. Das Minimum einer wirksamen Dosis liegt zwischen 0,03—0,06 cem des Spermin-Poehl pro kg Versuchstier; die Maximaldosis, die in derselben Richtung den Gaswechsel abändert, kann die minimale um das 100—200-fache übertreffen. Das Spermin fördert sowohl die Assimilation, als den Abbau der Nährsubstanzen. Man kann das Spermin als ein die Oxydationsprozesse aktivierendes Ferment ansehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 156. 331—60. 9/3. Charkow.)

RONA.

Bengt A. Hallenberg, *Beiträge zur Kenntnis alkoholhaltiger Getränke.* 1. Untersuchungen über die Geschmacks- und Geruchsschwelle einiger einatomiger Alkohole.

An 2 Versuchspersonen, einer männlichen und einer weiblichen, wurden die Geruchs- und Geschmacksschwellen für verd., wss. Lsgg. verschiedener Alkohole im Vergleich zu reinem W. bestimmt. Bezeichnet man als erstes Minimum die niederste bemerkbare Konzentration bei beteiligtem Geruch, als zweites Minimum den Grenzwert bei Ausschluß des Geruches, als drittes Minimum den Schwellenwert für das Auftreten eines brennenden Gefühles am Munde, so wurden folgende Werte für verschiedene Alkohole erhalten:

Flüssigkeit	1. Minimum	2. Minimum	3. Minimum
Methylalkohol	0,1 Vol.-%	6,5 Vol.-%	11,5 Vol.-%
Äthylalkohol	0,009 „	2,6 „	5 „
Propylalkohol	0,003 „	1,2 „	—
Butylalkohol	0,0004 „	0,6 „	—

(Skand. Arch. f. Physiol. 31. 75—80. 27/2. 1914. [2/11. 1913.] Lund. Physiol. Inst. d. Univ.)
RIESSER.

Casimir Funk, *Die Vitaminlehre, ihre wissenschaftliche und praktische Bedeutung*. Bericht über die bisherige Entw. der Vitaminlehre, die das Gebiet der Avitaminosen (Beriberi, Skorbut, Pellagra usw.) umfaßt und der ganzen Diätlehre neue Bahnen weist. Beschreibung des Vork., der Eigenschaften und der Zus. der Vitamine. (Die Naturwissenschaften 2. 121—25. 6/2. London. Physiol.-chem. Abt. d. Cancar Hospital Research Inst.)
FÖRSTER.

Hans Stübel, *Ultramikroskopische Studien über Blutgerinnung und Thrombocyten*. Die Dunkelfeldbeleuchtung ist ein wertvolles Hilfsmittel bei der Unters. der Blutplättchen u. der Fibrinbildung. Anhaltspunkte dafür, daß eine genetische Beziehung zwischen Blutplättchen und Leukocyten oder zwischen Blutplättchen u. Erythrocyten besteht, ergeben sich bei der Unters. des Blutes im Dunkelfeld nicht. Der Inhalt des normalen Blutplättchens ist optisch leer; ein Zellkern läßt sich auch nicht nachweisen. Die Fibrinbildung verläuft bei der Beobachtung im Dunkelfeld wie ein Krystallisationsprozeß; es handelt sich dabei um die B. wirklicher Nadeln. Man findet keine Anhaltspunkte dafür, daß lebende oder abgestorbene Leukocyten die Fibrinbildung irgendwie beeinflussen; dagegen befördern abgestorbene Blutplättchen die *Fibrinbildung* in hohem Maße, u. zwar wahrscheinlich in spezifischer Weise. Über weitere Einzelheiten vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 156. 361—400. 9/3. Jena. Physiol. Inst. d. Univ. u. Sitzungsber. d. med.-naturw. Gesellsch. zu Jena. [16/1.*])
RONA.

Ernst Masing, *Über die Verteilung von Traubenzucker im Menschenblut und ihre Abhängigkeit von der Temperatur*. Vf. bestimmte die Verteilung zu Menschenblut zugesetzten Traubenzuckers (vgl. RONA u. DÖBLIN, Biochem. Ztschr. 31. 215; C. 1911. I. 1220; MASING, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 149. 227; C. 1913. I. 441) und fand das Teilungsverhältnis einigermaßen abhängig von der Konzentration. Traubenzucker dringt in unveränderte menschliche Blutkörper in der Nähe von 0° sehr langsam ein, bei 25° etwa 50-mal schneller. Die Geschwindigkeit des Eindringens wird mit steigender Temp. anfangs stark, bei höheren Graden weniger beschleunigt. Geeignete Vorbehandlung der Blutkörper mit Formalinlg. läßt den Zucker auch bei 0° sehr schnell eindringen. Vf. kommt zu dem Schluß, daß durch die Temp. die Geschwindigkeit des Eindringens von Zucker ebenso beeinflußt wird wie die Atmung tierischer Zellen, die Entw. des Eies, die Herzfrequenz u. andere Lebenserscheinungen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 156. 401—25. 9/3. Heidelberg. Mediz. Klinik d. Univ.)
RONA.

J. Bernstein, *Zur physikalisch-chemischen Analyse der Zuckungskurve des Muskels*. Der chemische Prozeß, der die Energie der Arbeitsleistung oder Spannung im Muskel erzeugt, muß einen zweiten chemischen Prozeß verursachen, der zur Erschlaffung führt. Wie Vf. zeigt, kann der Ablauf beider Prozesse nach dem Massenwirkungsgesetz (nach dem Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeiten u. ihrer Temperaturkoeffizienten) analysiert werden. Die erhaltenen Resultate sprechen dafür (Einzelheiten vgl. Original), daß die betrachteten Prozesse tatsächlich nach dem Massenwirkungsgesetz vor sich gehen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 156. 299 bis 313. 9/3. Halle a/S.) RONA.

Gösta Becker und J. W. Hämäläinen, *Untersuchung über die Kohlensäureabgabe bei gewerblicher Arbeit*. In einer großen Respirationskammer wurde die C-Abgabe für eine Reihe von Handwerkern und Arbeiterinnen bestimmt, die in je 3 Verss. zu 2 Stdn. eine ihrem Gewerbe entsprechende Arbeit ausführten. Von jedem Berufe wurden 2 Vertreter untersucht, wobei sich eine bemerkenswerte Übereinstimmung in der C-Abgabe für verschiedene Personen bei gleicher Beschäftigung fand. Die verschiedenen schweren Anforderungen verschiedener Berufe an die körperliche Leistungsfähigkeit kommen in den für die C-Abgabe gefundenen Zahlen in sehr charakteristischer Weise zum Ausdruck. Sie sind z. B. am geringsten für Schuhmacher und Schneider, am höchsten für Steinhauer und Säger. So betrug der Durchschnitt der C-Abgabe im Mittel aller Arbeitsstunden bei den Schuhmachern 15,63, bezw. 15,56 g, bei den Schneidern 11,27, bezw. 12,31 g, während er bei den Steinhauern auf 37,07, bezw. 33,28 g, bei den Holzägern auf 45,50, bezw. 40,96 g steigt. Bei den weiblichen Arbeitern stehen die Handnäherrinnen mit 7,5, bezw. 8,0 g C-Abgabe am einen Ende der Reihe, die Waschfrauen mit 25,91, bezw. 16,91 g am anderen Ende. Bezüglich der aus der C-Abgabe berechneten Zahlen für die Zunahme des Verbrauches bei den verschiedenen Berufen während der Arbeit, sowie für die tägliche Gesamtarbeitsgröße sei auf das Original verwiesen. Auch der Calorienbedarf wurde berechnet. Die Zahlen stimmen gut mit den neueren Werten überein, die man für den Caloriengehalt der frei gewählten Nahrung in verschiedenen Berufen fand. (Skand. Arch. f. Physiol. 31. 198—240. 27/2. 1914. [27/8. 1913.] Helsingfors. Physiol. Inst. d. Univ.) RIESSER.

Ernst Asser, *Über Änderung der Methylalkoholoxydation durch andere Alkohole*. Von KRÓL (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 72. 444; C. 1913. II. 1161) ist Ameisensäure als intermediäres Prod. der Methylalkoholoxydation nachgewiesen worden. Durch Ameisensäurebestst. im Harn nach dem SCALASCHEN Verf. (vgl. FINCKE, Biochem. Ztschr. 51. 253; C. 1913. I. 1632) konnte nachgewiesen werden, daß nach A., Amylalkohol und Aceton ein Absinken der Formiatwerte des Harns erfolgt. Würde diese Verminderung der Formiatausscheidung auf einer Oxydationshemmung beruhen, so müßte sich dies durch Zunahme des exhaliierten CH_3OH äußern. Die nach VÖLTZ und DIETRICH (Biochem. Ztschr. 40. 15; C. 1912. II. 2045) ausgeführten Bestst. des exhaliierten Äthylalkohols bei Eingabe von A. + Formiat zeigen, daß die Respirationsquote nicht zunimmt, indes die Formiatausscheidung vermindert erscheint. Die Verminderung der Formiatausscheidung muß daher in diesem Vers. auf eine vermehrte Oxydation des Formiats zurückgeführt werden. Überträgt man dieses mit Formiat + Äthylalkohol erhaltene Resultat auf den Vers. mit $\text{CH}_3\text{OH} + \text{A.}$, wo der CH_3OH gleichsam als Formiatvorstufe betrachtet werden kann, so darf geschlossen werden, daß die Verabreichung von A. das Formiatoxydationsvermögen des Körpers vermehrt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 15. 322—34. 20/2. Breslau. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

W. Falta, *Studien über den Purinstoffwechsel*. 1. Mitteilung. *Der Einfluß des Adrenalins auf die Allantoinausscheidung beim Hunde*. Der von ABL (S. 406) nachgewiesene Einfluß des Splanchnicotonus auf den Purinstoffwechsel veranlaßt Vf., die Wrkg. des sympathicuserregenden Adrenalins auf die Allantoinausscheidung zu studieren. Die am Hunde ausgeführten Verss. zeigten in der Adrenalinperiode eine mächtige, ca. 30% betragende Steigerung der Allantoinausscheidung. Auch die Harnsäureausscheidung ist etwas gesteigert. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 15. 356—58. 20/2. Wien. 1. med. Univ.-Klinik.) GUGGENHEIM.

Brigitte Schreiter, *Über die Einwirkung einiger Kationen auf das Polarisationsbild des Nerven*. Ca kann in seiner Eigenschaft, ein Polarisationsbild zu erzeugen, ersetzt werden durch Ba u. Sr; ferner durch höhere Konzentrationen des La, sowie in geringerem Grade auch durch Ni. — Mg u. Al können Ca nicht ersetzen; wahrscheinlich schädigen sie die semipermeable Membran der Achsenzylinder. Mn und Co sind in den untersuchten Konzentrationen ebenfalls unwirksam. Es könnte sein, daß sie in noch geringeren Mengen, in denen die Giftwrkg. nicht mehr in Betracht kommt, Ca-ähnlich zu wirken vermögen. Die quellende Wrkg. des Na vermögen sie nicht aufzuheben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 156. 314—30. 9/3. Kiel. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

A. Guber, *Adrenalin (Suprarenin) als physiologisches Gegengift gegen Morphin*. Die an Kaninchen ausgeführten Verss. ergaben, daß bei Morphinvergiftung nach intravenöser und intramuskulärer Adrenalinapplikation eine Beschleunigung im Atmungsrythmus eintritt, und daß auch die übrigen Symptome der Morphinvergiftung zurückgehen. Diese Besserung des Zustandes, bezw. die definitive Aufhebung der Morphinwrkg. kommt aber nicht sofort nach der Adrenalinapplikation zustande, sondern erst nach einigen Stunden. Vf. erklärt dies Verhalten durch eine Wrkg. der Adrenalininjektion auf die Nebennierenfunktion. Bei der intravenösen Adrenalinapplikation wurde die Morphinwrkg. durch eine viel kleinere Dosis aufgehoben wie bei der intramuskulären. Je frequenter der normale Atmungsmodus des Kaninchens ist, um so empfindlicher scheint das Tier gegen Adrenalin, um so weniger empfindlich gegen Morphin. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 75. 333—46. 19/2. Zürich. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Fr. Czubalski, *Über die Giftigkeit der Organextrakte*. (Vgl. hierzu ICHIKAWA, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 18. 163; C. 1913. II. 282.) Die mit verschieden bereiteten Lungenextrakten an Kaninchen und Hunden ausgeführten Verss. (intravenöse Injektionen) führten Vf. zur Ansicht, daß man bei den *Organextrakten* zweierlei Klassen von Substanzen unterscheiden muß. Die 1. Gruppe findet sich in Organextrakten, welche aus zerschnittenen Organen mit 0,9% NaCl erhalten wurden. Sie bewirken in vivo u. in vitro Blutgerinnung, welche zur Erstickung des Tieres führen. Wahrscheinlich sind es Eiweißkörper, welche durch Adsorptionswrkg. Gerinnung herbeiführen. Die 2. Art von Extrakten enthält das *Vasodilatin*. Sie wurden aus zerriebenen Organen mit 0,9% NaCl, mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl, mit W. gewonnen. Das Vasodilatin bewirkt am Hund Blutdrucksenkung und Gerinnungshemmung. Die letztere Eigenschaft bedingt, daß Injektion von Vasodilatin oder vasodilatinhaltigen Auszügen gegen die giftigen Wrkgg. der ersten Gruppe von Organextrakten zu schützen vermag. Ferner zeigte es sich, daß Kochen, Schütteln mit Kaolin, mit pulverisierter Tierkohle, mit Talk die Giftigkeit dieser Extrakte aufhebt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 75. 347—61. 19/2. Lemberg. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

J. Abelin, *Über das Verhalten des Neosalvarsans und des Salvarsans im Organismus*. Während der ersten Stunden nach intravenösen Neosalvarsaninjektionen läßt sich im Harn nach Hilfe der SCHRYVERSchen Phenylhydrazin- $K_3Fe(CN)_6$ -HCl-Rk. (vgl. Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 226; C. 1910. I. 1367) *Formaldehyd* nachweisen. Das sterile Verhalten dieser Neosalvarsanurine spricht dafür, daß der Formaldehyd dabei frei oder locker gebunden auftritt. Während der ersten Stunden nach intravenösen Neosalvarsan- oder Salvarsaninjektionen ergibt der Harn beim Diazotieren und nachfolgenden Kuppeln mit alkal. Resorcinlg. eine positive Rk. Die Diazoreaktion erfolgt unabhängig vom Auftreten der Formaldehydreaktion. Einige Stunden nach der intravenösen Neosalvarsaninjektion wird die Rk. negativ. Gibt man Salvarsan intramuskulär, so bleibt die Diazoreaktion während der ersten 24 Stdn. negativ. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 75. 317—32. 19/2. Bern. Pharmakolog. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

A. Spieckermann, *Die Zersetzung der Fette durch höhere Pilze. II. Der Abbau der Fettsäuren*. Die Unterss. erstreckten sich auf die Assimilierbarkeit einer größeren Reihe gesättigter Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ mit normaler Kette, einiger ungesättigten SS. $C_nH_{2n-2}O_2$ u. $C_nH_{2n-4}O_2$, sowie der entsprechenden Oxy- u. Ketsäuren, ferner auf den Abbau der SS., ihren Nährwert u. dessen Beeinflussung durch Molekülgröße und Konstitution. Die wasserlöslichen Fettsäuren von C_{10} an abwärts sind vorläufig von den Unterss. ausgeschlossen worden. Verwendet wurde von Pilzen wie bei den früheren Unterss. (Ztsch. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 23. 305; C. 1912. I. 1851) das dort genannte *Penicillium*; als Grundlage der Verss. diente die früher (l. c.) auch bereits beschriebene Kieselgurkultur mit den Nährlsgg. S, A oder P. In der Regel wurde zu allen Verss. eine Mischung von 1 g Fettsäure, 20 g Kieselgur und 30 cem Nährlsgg. verwendet. Untersucht wurden *Laurinsäure*, *Myristinsäure*, *Palmitinsäure*, *Stearinsäure*, *Arachinsäure*, *Ölsäure*, *Elaidinsäure*, *Erucasäure*, *Brassidinsäure*, *Stearolsäure*, *Behenolsäure*, *Oxystearinsäure*, *Dioxystearinsäuren* (F. 136 u. 99,5°), *Dioxybehensäuren* (F. 132 u. 99°), *Ketostearinsäure*, *Ketobehensäure*, *Diketobehensäure*. Die Gewinnung der Fettsäuren aus den verschimmelten Kulturen geschah nach dem früher (l. c.) angegebenen Verf.

1. Einfluß der N-Ernährung auf die Zers. der Fettsäuren. Auf den Umfang der Zers. wirkt die Art der N-Quelle bei den SS. mit geringerem C-Gehalte, wie Laurin- und Myristinsäure, nicht ein. Dagegen ist bei den SS. mit höherem Mol.-Gew. zuweilen in den mit NH_4 -Salzen angesetzten Kulturen ein schnellerer und stärkerer Abbau als in den Nitratkulturen zu bemerken, in diesen wirkt anscheinend das sich mit der Verarbeitung der Nitrate anhäufende Alkali, das wegen der geringen Löslichkeit der höheren SS. schwer gebunden wird, entwicklungs-hemmend. — 2. Assimilierbarkeit der Fettsäuren. Das verwendete *Penicillium* assimilierte alle ihm in Form der Kieselgurkultur gebotenen, obengenannten SS., aber je nach den SS. in verschiedenem Umfange. — 3. Die Abbau-produkte. Bei Betrachtung der Konstanten der verschimmelten Fettsäuren, wie sie bei 2. aus den Kieselgurkulturen wieder gewonnen wurden, zeigt sich, daß die Neutralisationszahl ganz allgemein eine Abnahme um einige Einheiten, um so mehr je weiter die Zers. vorgeschritten war, aufwies. Auch die Jodzahl der Ölsäure zeigte stets mehr oder minder große Abnahmen, und die gesättigten SS. zeigten nach dem Schimmeln häufig ein geringes Jodadditionsvermögen, der F. der SS. war meist etwas erniedrigt. Es folgt hieraus, daß beim Schimmeln nicht-flüchtige Spaltprodd. nur in geringer Menge gebildet werden, und daß sie keine

höhere Neutralisationszahl als die unzersetzten SS. besitzen können; damit scheiden SS. mit kleinerem Mol.-Gew. und mehreren Carboxylgruppen als Spaltprodd. aus. Die Erniedrigung der Neutralisationszahl und die Jodbindung der verschimmelten SS. kann darauf zurückgeführt werden, daß bei der Extraktion der Fettsäuren auch Inhaltsstoffe des Pilzmycels mitgelöst werden. In verschimmelten Fettsäuren waren auch in Lg. swl., wachsartige Stoffe in geringer Menge nachzuweisen, und es war die VZ. solcher Fettsäuren stets höher als die Neutralisationszahl. Nach allem scheint es, als ob die Fettsäuren von *Penicillium* glatt, ohne B. von Zwischenprodd., zu CO_2 und H_2O verbrannt würden. Dies konnte durch Stoffwechselfers. mit *Laurinsäure*, in denen ein fast vollständiger Umsatz der Fettsäure erzielt wurde, nachgewiesen werden; es wurden dabei $\frac{1}{3}$ — $\frac{2}{3}$ des C für energetische, der Rest für plastische Zwecke verwendet. Ein Einfluß der N-Ernährung war nicht zu erkennen. — 4. Beziehungen zwischen molekularem Aufbau und Assimilierbarkeit der Fettsäuren. Die angestellten Vers. lassen erkennen, daß in der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ bei SS. mit normaler Kette von der Laurinsäure ab ganz allgemein die Assimilierbarkeit mit dem Steigen des Mol.-Gew. abnimmt, daß ferner Ölsäure schneller zerstört wird als die Stearinsäure, und Laurin- u. Myristinsäure schneller, Stearin- u. Arachinsäure dagegen langsamer als die Elaidinsäure, während Palmitinsäure etwa ebenso schnell aufgenommen wird. Ferner zeigte sich, daß Laurin- und Myristinsäure zweifellos, vielleicht auch Palmitinsäure schneller als Erucasäure verarbeitet werden, daß Stearinsäure keine Verschiedenheit gegenüber der Erucasäure zeigt, bei Arachinsäure aber vielleicht eine etwas langsamere Zers. als bei Erucasäure zu erkennen ist. Alle gesättigten SS. bis einschließlich der Stearinsäure werden schneller als die Brassidinsäure zersetzt. — 5. Die Ursachen der verschiedenen Assimilierbarkeit der Fettsäuren. Die Löslichkeit der Seifen der gesättigten SS. sinkt mit dem Steigen des Mol.-Gew. Man darf also wohl den Schluß ziehen, daß die verschiedene Löslichkeit der Seifen für die Assimilierbarkeit der SS. eine Rolle spielt. Hiermit ist allerdings keine überall befriedigende Erklärung gegeben; denn die Ölsäure z. B. wird trotz der großen Löslichkeit ihres Na-Salzes erheblich langsamer als die Laurin- und Myristinsäure assimiliert. Es müssen hierbei also noch andere Umstände mitwirken. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 27. KÖNIG-Festschrift 83—113. 15/1. Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.)

RÜHLE.

A. Baudrexel, *Die Gasentwicklung bei frisch hergestelltem Kartoffelgereibsel*. Das Ergebnis der Arbeit ist, daß die schon von HENNEBERG festgestellte Tatsache, daß bei der Milchsäuregärung durch gewisse Milchsäurebakterien kein Verlust an organischer Substanz stattfindet, auch für die *Kartoffelsäuerung* gilt. Die während der Säuerung von ungekochten Kartoffeln beobachtete Kohlensäureentw. ist demnach durch die mehr oder weniger stark auftretende Atmung der Kartoffelzellen bedingt, welche durch die Milchsäuerung wenigstens im Anfangsstadium der Säuerung nicht aufgehoben ist. Die Atmung ist oft sehr lebhaft, weil die durch das Reiben voneinander getrennter Kartoffelzellmassen mit dem Luftsauerstoff reichlich in Berührung kommen u. vielleicht auch durch die im ausfließenden Zellsaft befindlichen Stoffe angeregt werden. Sowohl bei der Milchsäuregärung, wenn dieselbe durch Einimpfung des Milchsäurepilzes eingeleitet ist, wie auch bei der Kartoffelatmung wird kein Wasserstoffgas entwickelt. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 37. 109. 19/2. Bakteriolog. Lab. II. Inst. f. Gärungsgewerbe Berlin.) BLOCH.

Arthur Harden und William John Young, *Die enzymatische Bildung von Polysacchariden durch Hefepreparate*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1052; C. 1904. II. 51 und Proc. Royal Soc. London. Serie B. 80. 299; C. 1908. II. 1279). Im

Zusammenhang mit ihren früheren Unterss. (l. c.) über die B. von Hexosephosphaten bei der Gärung von Glucose und Fructose mit Hefepreßsaft und über die Überführung von Glucose \rightarrow Fructose im Verlauf der Gärung (vgl. SLATOR, Journ. Inst. Brewing 17. 147) suchten Vff. festzustellen, ob die Hydrolyseprodukte der Hexosephosphate eine sekundäre Veränderung, z. B. eine Kondensation zu *Polysacchariden* erleiden. Sie stellten fest, daß bei der alkoh. Gärung sowohl von Glucose wie von Fructose durch LEBEDEWSCHEN Macerationsextrakt von Trockenhefe *rechtsdrehende Polysaccharide* entstehen, und es ist dieser B. zuzuschreiben, daß der aus Gärflüssigkeit entfernte Zucker und die ihm äquivalente Kohlensäuremenge eine Differenz aufweisen. Ob die B. aus der Glucose, resp. Fructose direkt erfolgt oder indirekt als das Resultat einer enzymatischen Einw. auf die Hydrolyseprodd. der Hexosephosphate anzusehen ist, ist zurzeit noch nicht entschieden. Vff. verweisen auf die Befunde über Glykogenbildung aus Zuckerlsgg. von CREMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2062; C. 99. II. 445) und PAVY und BYWATERS (Journ. of Physiol. 36. 149; C. 1908. I. 544). (Biochem. Journ. 7. 630 bis 636. Dez. [17/11.] 1913. Lister Institute. London.) FRANCK.

Hans Euler und Björn Palm, *Über die Plasmolyse von Hefezellen*. Vorläufige Mitteilung. Vff. geben folgende Darst. ihrer Versuchsergebnisse. Für eine untergärige Bierhefe wurde die Abhängigkeit des *Plasmolysegrades* von der Konzentration von Glycerinlsgg. für eine gewisse Plasmolyse-dauer festgestellt. Die Anpassung der Hefe an Glycerinlsgg. wurde quantitativ gemessen. Diese Anpassung an ungewöhnliche osmotische Drucke ist vermutlich auf eine Veränderung der Permeabilität der Plasmahaut zurückzuführen. Der zeitliche Verlauf der Plasmolyse von Hefezellen in 25%ig. Glycerinlsg. folgt angenähert einer logarithmischen Kurve, was wahrscheinlich auf dem ungleichen Verhalten jüngerer und älterer Hefezellen gegenüber äußeren osmotischen Drucken beruht. — Die von den Vff. untersuchte Hefe entwickelt sich in einer Rohrucker enthaltenden Nährlsg. rascher als bei Ggw. von Traubenzucker. (Biochem. Ztschr. 60. 97—111. 27/2. [10/1.] Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochsch.) RIESSER.

Th. Bokorny, *Versuche über die chemische Bindung von Stoffen beim Abtöten von Hefenorganismen durch verschiedene chemische Mittel*. Verschwinden des Stoffes aus der Lösung. Beim Abtöten der Hefezellen durch chemische Mittel findet eine chemische Verb. zwischen Gift u. Hefezelle statt. Der Giftgehalt der Lsg. nimmt in den meisten Fällen beträchtlich ab, wenn lebende Hefe in die Lsg. gebracht wird. Aus den in der nachstehenden Tabelle angeführten Verss. folgt, daß der Tod der Zelle eintritt, noch lange bevor die Bindung des Giftes durch das Protoplasma aufhört. Untersucht wurde der Einfluß von SS., Basen und Farbstoffen:

20 g lebende Preßhefe binden (nach 24 Std.n.):

	$\frac{1}{1}$ -n. Lsg.	$\frac{1}{10}$ -n. Lsg.	$\frac{1}{100}$ -n. Lsg.	letale Dosis	
NH ₃	1,032 g	0,13 g	0,075 g (20 g abgetötete Hefe binden nur 0,0187 g)	—	NH ₃ verbindet sich chemisch mit dem Protoplasma
NaOH	1,36 g	1,56 g	0 g	0,1—0,2 g	—
H ₂ SO ₄	1,1 g	0,49 g	0 g	0,05—0,1 g	—

	$\frac{1}{10}$ -n. Lsg.	$\frac{1}{100}$ -n. Lsg.	$\frac{1}{1000}$ -n. Lsg.	letale Dosis	
Ameisensäure	0 g	0 g	0 g	es findet keine chemische Verb. statt, Ameisensäure wirkt als Kontaktgift	
HF	0,16 g	0,1 g	—	0,02—0,05 g	—
Hydrazinhydrat	0,5 g	0,28 g	0,1 g	—	—
Jod	—	binden das ganze J aus 100 ccm Lsg.	binden das ganze J aus 250 ccm Lsg.	—	Die Bindung ist vielleicht auf Stärke usw. zurückzuführen
H ₂ SO ₄	0,072 g	0,022 g	0,02 g	0,002 bis 0,004 g	Giftigkeit sehr groß
Oxalsäure	0,945 g nach 72 Stdn.	0 g	0 g	—	eine kalkbindende Wrkg. wurde nicht beobachtet
Essigsäure	0,9 g	0 g	0 g	—	greift erst bei hoher Konz. an.

Fuchsin, 1%ig. Lsg. : 10 g Preßhefe binden 0,1 g; 0,1%—0,75 g; 0,01%—0,01875 g aus 250 ccm Lsg.

Jodviolett, 1%—50 g Preßhefe binden ca. 1 g.

Methylgrün, 1%—50 g Hefe binden 0,3 g; geringe Giftigkeit.

Malachitgrün, 1%—30 g Hefe binden ca. 1 g Farbstoff.

Tropäolin, 1%—30 g Hefe binden ca. 0,5 g Farbstoff.

Eosin, 1%—30 g Hefe binden ca. 0,5 g Farbstoff.

Chrysoidin, 1%—30 g Hefe binden ca. 1 g Farbstoff; 0,1%—0,27 g.

Viktoriablau, 1%—30 g Hefe binden ca. 1 g Farbstoff; 0,1%—0,25 g; 0,01%—0,05 g; letale Dosis: 0,3—0,4 g.

Dianylschwarz, 1%—10 g Hefe binden ca. 0,5 g Farbstoff; 0,1%—0,2 g; 0,01%—0,025 g.

Anilinfarben, besonders solche mit großen Färbungsvermögen üben eine giftige Wrkg. noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 aus, d. h. bei welcher Verdünnung die gefürchtetsten Gifte nicht mehr wirken. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 54. 541 bis 544. 26/2. 567—69. 28/2. 583—85. 2/3. 592—94. 3/3.) SCHÖNFELD.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Peter Pooth, *Die ältesten chemischen Untersuchungen des Aachener Mineralwassers*. Historischer Überblick. (Chem.-Ztg. 38. 350—51. 14/3.) JUNG.

von Gintl und Rambousek, *Versuche mit Grotan*. Es wurde das Verhalten von Grotan, einem neuen Desinfektionsmittel, gegen die zu desinfizierenden Gebrauchsstoffe geprüft. Es ergab sich dabei, daß weder bei den verschiedenartigen Leder-, noch bei den Gewebesorten irgend eine Veränderung der Farbe, Geschmeidigkeit, des Aussehens und der Festigkeit zu bemerken war, und daß sich weder Flecke noch Ränder bildeten. Ebenso werden Gummiteile und Metalle in keiner Weise beeinflusst. (Chem.-Ztg. 38. 221. 14/2.) JUNG.

J. Tillmans, A. Splittgerber und H. Riffart, *Über Bestimmung und Bedeutung des Ammoniakgehaltes der Milch*. Es wurde beabsichtigt, die Kenntnisse über den NH_3 -Gehalt der Milch zu ergänzen, verschiedene Widersprüche der einschlägigen Literatur, die eingehend besprochen wird, aufzuklären u. die Methodik der NH_3 -Best. zu verbessern. Zu letzterem Zwecke empfiehlt es sich, den allergrößten Teil der eiweißhaltigen Stoffe, die NH_3 abspalten können, zunächst zu entfernen; es gelang dies mit Quecksilberchlorid-Salzsäure oder mit Bleiessig-Natriumphosphat; die Darst. des Serums mit dem ersten Ausfällungsgemisch geschah nach dem früher angegebenen Verf. (TILLMANS u. SPLITTGERBER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 22. 401; C. 1911. II. 1709), indes wurde der Zusatz des Gemisches auf die Hälfte vermindert. Zur Herst. des Bleiessigserums wurden 400 ccm Milch mit 40 ccm Bleiessig versetzt, zu 300 ccm des Filtrates 27 ccm gesättigte Naphosphatlg. zugefügt und 240 ccm des zweiten klaren Filtrats (= 200 ccm Milch) zur Best. verwandt. Dazu benutzten Vff. nebeneinander das Verf. von BAYER (Chem.-Ztg. 27. 809; C. 1903. II. 740) und das Bleiessigserum (240 ccm Serum versetzt mit 15—20 ccm 10%ig. MgCl_2 -Lsg. und 5 g pulverisiertem Na_2HPO_4), und die Vakuumdest. bei etwa 35° (10 mm Druck), die von verschiedenen Forschern (vgl. BERG u. SHERMAN, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 124; C. 1905. I. 1273; vgl. auch SHERMAN, BERG, COHEN und WHITMAN, Journ. Biol. Chem. 3. 171; C. 1907. II. 480) bereits mit Erfolg dazu benutzt worden war, und das Quecksilberchloridsalzsäureserum (187,5 ccm = 125 ccm der ursprünglichen Milch wurden mit 10%ig. NaOH fast neutralisiert gegen Phenolphthalein u. dann mit 2 Löffeln MgO alkal. gemacht; das NH_3 wurde in 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 aufgefangen; eine Destillation dauerte 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stdn.). Zum Vergleich wurde meist auch die Dest. mit MgO bei gewöhnlichem Drucke ausgeführt. Vielfach wurde auch im HgCl_2 - HCl -Serum der Albuminoid- NH_3 und bisweilen auch der Gesamt-N bestimmt (nach KJELDAHL). Ersteres geschah nach Zusatz von 10 g festem KMnO_4 u. 10%ig. NaOH im Überschusse zum Rückstande der MgO -Destillation bei gewöhnlichem Drucke durch Dest. in vorgelegte titrierte Säure.

Die Ergebnisse der Unterss. sind: Die Bestst. des NH_3 nach BAYER u. mittels Vakuumdest. ergaben immer ausgezeichnete Übereinstimmung (mit Ausnahme der Unters. erhitzter Milch; s. u.), während die MgO -Dest. bei gewöhnlichem Druck ganz andere, und zwar stets höhere Werte gab, die keine Gleichmäßigkeit und kein System erkennen ließen. — Bereits ganz frische, eben ermolkene Milch enthält geringe Mengen NH_3 ; es wurden gefunden im Liter: NH_3 3—4 mg, Albuminoid- NH_3 93,2 mg, Gesamt-N 383,6 mg. — Mit fortschreitender Zers. der Milch nimmt der NH_3 -Gehalt ständig zu. — Durch Erhitzen wird der Gehalt an NH_3 nicht verändert; es entstehen dabei aber Stoffe, die bei dem Ausfällverf. mit abgeschieden werden und dann bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck NH_3 abspalten, so daß erhitze Milch nach diesem Verf. höhere Werte für den NH_3 -Gehalt gibt als nach der Vakuumdest. Auch beim Aufbewahren erhitzter Milch steigt der Gehalt an NH_3 langsam an. — Geringe Mengen Kuhkot erhöhen den NH_3 -Gehalt der Milch nicht sofort, nach mehrtägigem Aufbewahren dagegen bedeutend. — Für den Nachweis der Wässerung mit unreinem W. ist der Gehalt der Milch an NH_3 bedeutungslos. — Säuregrad und Alkoholprobe geben keinen Aufschluß über einen hohen Gehalt der Milch an Bakterien, die Methylenblauprobe wohl nur in extremen Fällen. Dagegen zeigt hoher Gehalt an NH_3 schlechte bakterielle Beschaffenheit deutlich an, so daß man hierin ein Mittel zu deren schneller Best. hat. — Nach den bisherigen Unterss. ist Milch, die über 10 mg NH_3 im Liter enthält, als in erheblichem Maße bakteriell verunreinigt zu betrachten. — Wegen aller Einzelheiten, insbesondere der Wiedergabe der Bestst. muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. KÖNIG-Festschrift 59—76. 15/1. Frankfurt a. M.)

Nahrungsmittel-Unters.-Amt [Vorsteher: TILLMANS] des Städtischen Hyg. Inst.
[Direktor: NEISSER.] RÜHLE.

Ernst Bentel, *Das Konservieren des Hühnereies*. Das Konservieren von Eiern geschieht am besten durch Aufstapeln in Kühlräumen oder Räumen mit trockener Luft, durch Einbettung in hygroskopische, fäulnishemmende Materialien oder durch Behandlung der Eier mit Wasserglaslg. und Vaseline, wodurch die Poren der Schale verschlossen werden, oder auch durch Einleiten der Eier in Wasserglaslg. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 17. 25—27. 15/2.) JUNG.

Weigmann und E. Haglund, *Vergleichende Untersuchungen über die Brauchbarkeit der Mai und Rheinbergerschen Methode zur Bestimmung der Trockensubstanz im Käse*. Das genannte Verf. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 24. 125; C. 1912. II. 962) wurde verglichen mit dem „Seesandverf.“ (Vermischen von 2—3 g der Probe in einer Ni-Schale mit 20 g gereinigten Seesandes oder Quarzpulvers u. Trocknen bei 105—110°, am besten im Glycerintrockenschranke, bis in Zwischenräumen von je $\frac{1}{2}$ Stde. keine oder nur eine geringe, 0,5% der Trockensubstanz nicht übersteigende Gewichtsverminderung mehr eintritt), sowie durch Ausführung vollständiger Analysen des Käses und Berechnung der Menge des W. aus dem Unterschiede. Es ergab sich zunächst, daß nach dem Verf. von MAI und REINBERGER, wie diese selbst angeben, um 1,84—3,74, im Mittel um 2,88% geringere Werte für die Trockensubstanz gefunden wurden als nach dem Seesandverf., indessen fanden Vfl. größere Unterschiede als MAI u. RHEINBERGER, vielleicht weil sie nicht nach 30—45 Min., sondern meist erst nach 6—8 Stdn. die Menge des Destillats ablasen; es geschah dies, weil erst dann eine klare Abscheidung der wss. Schicht eingetreten war, und keine Zunahme mehr stattfand. Um festzustellen, ob das fragliche Verf. Fehlerquellen in sich birgt, die seine Richtigkeit von vornherein in Frage stellen, wurden auch Labquark und Säurequark, also ganz frischer Quark, der noch keine Zersetzungsprodd. enthalten kann, untersucht. Es zeigte sich, daß bei Labquark im Mittel 1,31%, bei Säurequark im Mittel 3,17% weniger Trockensubstanz als nach dem Seesandverf. erhalten wurden, und daß die Richtigkeit u. Brauchbarkeit ganz in Frage gestellt wird, wenn der Trockensubstanzgehalt durch Ausführung ganzer Analysen ermittelt wird; es ergaben sich dabei nach dem Verf. von MAI u. RHEINBERGER bei Labquark im Mittel um 1,46% und bei Säurequark im Mittel um 2,41% zu geringe Werte für die Trockensubstanz. Gleichzeitig zeigte sich, daß das Seesandverf. wohl die richtigsten Werte liefert. Das nach MAI und RHEINBERGER überdestillierte W. ist, namentlich bei Temp. über 150°, nicht rein, sondern enthält NH₃ und ammoniakal. Zersetzungsprodd., wie MAI und RHEINBERGER auch selbst schon gefunden haben; es ist dies auch schon bei ganz frischem Quark der Fall; alle Destillate waren stark alkal., der N-Gehalt betrug, auf 100 g Labquark berechnet, 0,1101 g, und bei Säurequark entsprechend 0,1882 g. Das fragliche Verf. muß also zu hohe Werte geben und ist im Prinzip nicht richtig; dies kann es erst werden, wenn ein Destillationsmittel gefunden wird, das trotz niedrigerem Kp. alles W. mit fortnimmt. Hierzu ist nach REUCHLIN u. RACHEL (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 26. 20; C. 1913. II. 817) wenig Hoffnung vorhanden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 27. KÖNIG-Festschrift 77—83. 15/1. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Georg Cohn, *Chemie und Physiologie der Quecksilberverbindungen*. Das ausführliche Referat beschäftigt sich mit dem Aufbau der organischen Quecksilber-

verbb., mit der Theorie ihrer Wrkg. im Organismus u. kurz mit den Verabreichungsmethoden. Anschließend folgt eine genaue Beschreibung sämtlicher therapeutisch verwerteter Quecksilberverbb. und Präparate. (Pharm. Zentralhalle 55. 91—102. 29/1. 121—31. 5/2. 146—53. 12/2. 169—80. 19/2. 217—28. 5/3.) FÖRSTER.

A. Schittenhelm und F. Meyer-Betz, *Zur Therapie der septischen Erkrankungen*. Vf. verwenden in allen Fällen, wo eine Zufuhr von Eiweiß geboten erscheint, mit gutem Erfolg *Riba* als solches oder als Ribamalz an. (Die Therapie d. Ggw. 55. 2 Seiten. Januar. Königsberg. Med. Klinik d. Univ. Sep.) DÜSTERBEHN.

E. Löwenstein, *Über Immunisierung mit atoxischen Toxinen und mit überkompensierten Toxinantitoxinmischungen bei Diphtherie*. Es wurde ein Verf. gesucht, Toxine (Tetanus-, Diphtherietoxin) so zu verändern, daß die giftigen Eigenschaften völlig verschwinden, jedoch die immunisatorischen in vollem Umfange erhalten bleiben. Es gelang, *Tetanustoxin* in 2‰ig. Formalinlg. durch Lichtwirkung — 9-monatliche Einwrkg. von Tageslicht, 16-tägige Beleuchtung mit Nernstlampe — völlig giftfrei, jedoch mit ungeschwächten antigenen Eigenschaften zu erhalten, so daß damit eine absolute Immunität erzielt werden konnte. Die entgiftende Wrkg. kommt hauptsächlich den roten, nicht den ultravioletten Strahlen zu. *Diphtherietoxin* wird durch eine entsprechend lange Belichtung mit Quarzlicht vollkommen entgiftet, in 40 Stdn. werden ca. 1000 tödliche Einheiten zerstört. Finsenbestrahlung wirkt weniger intensiv, Radium war ohne Wrkg. Die Veränderungen des Diphtherietoxins sind tiefgreifend, denn mit der toxischen scheint auch ein Verlust der immunisierenden Eigenschaften verbunden zu sein. Es gelang ferner, Meerschweinchen durch die Injektion eines Toxin-Antitoxingemisches aktiv und dauernd zu immunisieren. Der Verlauf des Immunitätsvorganges deutet darauf hin, daß durch völlige Zerlegung der Toxin-Antitoxinverbindung das ganze einverleibte Toxin zur Resorption kommt. Die Immunisierung wird verstärkt, wenn mit einem überneutralisierten Toxin-Antitoxingemisch 1 mg Diphtherietoxin intracutan gegeben wird. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 15. 279—321. 20/2. Wien. Staatl. Serotherapie. Inst.) GUGGENH.

Rahel Hirsch und Erich Leschke, *Die gesamte Energie- und Stoffumsatz beim aktiven anaphylaktischen und beim Anaphylatoxinfiieber*. Die an Hunden ausgeführten Unterss. des gesamten Energie- und Stoffumsatzes nach Einverleibung von *Anaphylatoxin* und bei aktivem anaphylaktischen Fieber lehrten, daß beim Fieber der Stoff- und Energieumsatz und Temperatursteigerung miteinander nicht parallel zu gehen brauchen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 15. 332—55. 20/2. Berlin. II. Med. Klinik d. Charité.) GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

Max Rehwald, *Zur chemisch-pharmazeutischen Nomenklatur*. Der Vf. bespricht Fehler und Unklarheiten in der chemisch-pharmazeutischen Nomenklatur. Auro-Natrium chloratum wird allgemein als Natriumgoldchlorid (vgl. auch 3. Ausgabe des Deutschen Arzneibuches) bezeichnet, obgleich es eine Mischung von Natriumchlorid und Natriumgoldchlorid vorstellt; es müßte der Prozentgehalt an wirklichem Natriumgoldchlorid der Bezeichnung beigefügt sein. — Die offizielle Lsg. von Wasserstoffsperoxyd wird in der pharmazeut. Literatur nicht als Liq. Hydrogenii peroxydati, sondern als Hydrogenium peroxydatum bezeichnet. „Acidum“ catharticum medicinale ist ein Gemisch von cathartinsauerm Mg neben wenig cathartinaurem Ca. — „Wachspapier“ wird ausschließlich aus Ceresin hergestellt u. sollte

also statt Charta cerata Charta ceresinata heißen. — Beim Präparat Eisenzucker müßte der Prozentgehalt an Eisenoxydsaccharat angegeben sein. — Kupferalaun (Cuprum aluminatum) ist kein Alaun, sondern eine Mischung aus Kupfersulfat, Kalialaun, Salpeter u. Campher. — Kaffeincitrat, $C_8H_{10}O_8N_4 \cdot C_6H_6O_7$, ist kein Salz, sondern ein Gemisch aus wechselnden Mengen Kaffein und Citronensäure. — Für Chloralkali wäre die Bezeichnung Calcium oxychloratum comp. besser als Calcaria chlorata, für das Gemisch aus Borax und Borsäure Natrium tetraboricum comp. besser als Natrium tetraboricum (Borax) allein. (Pharmaz. Ztg. 59. 143—44. 18/2. Berlin-Schöneberg.)

BLOCH.

Marc Tiffeneau, *Unverträglichkeit des Melubrins mit Präparaten, welche Aldehyde enthalten (Kirschlorbeerwasser, Zimtwasser etc.). Bestimmung dieser Aldehyde.* Das Melubrin, $(C_{11}H_{11}O_2N)NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na \cdot H_2O$, zerfällt in wss. Lsg. allmählich in Aminoantipyrin, $(C_{11}H_{11}O_2N)NH_2$, und methanalsulfosaures Na. Daher geben die Melubrinlsgg. mit den aromatischen Aldehyden die gleichen, in W. unl. Kondensationsprodd., wie das Aminoantipyrin selbst. Das Anisalaminopyrin schm. bei 168°, das Piperonalaminopyrin bei 229°, das Vanillalaminopyrin bei 198°. Dieses Verhalten des Melubrins hat dessen Unverträglichkeit mit Präparaten, welche aromatische Aldehyde enthalten (Kirschlorbeerwasser, Bittermandelwasser, Zimtwasser) zur Folge. Andererseits eignet sich das Melubrin auszeichnet zur Best. des Benzaldehyds und seiner Homologen; notwendig ist, daß auf 1 Mol. Aldehyd 2 Mol. Melubrin angewandt werden. Die Kondensation wird in wss. oder schwach alkoh. Lsg. vorgenommen; die Kondensationsprodd. sind l. in A. und werden durch k. verd. Mineralsäuren in ihre Komponenten zerlegt. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 21. 71—73. Februar. Hospital Boucicaut.)

DÜSTERBEHN.

G. Klemperer, *Eisen-Elarson-Tabletten.* Vf. hat mit Eisen-Elarson-Tabletten, welche pro Stück 30 mg Fe und 0,5 mg As enthalten, bei reiner Chlorose, auch bei Kindern, gute Erfolge erzielt. (Die Therapie d. Ggw. 55. 2 Seiten. Januar. Berlin. Städt. Krankenhaus Moabit. Sep.)

DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **G. Leemhuis**, *M. Pawlewskis Augenwasser.* Das von M. PAWLEWSKI, Posen, vertriebene Präparat ist eine Lsg. von 1,25 g $ZnSO_4$ und 1,32 g NaCl in 97 g Wasser. (Apoth.-Ztg. 29. 186. 4/3. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

C. Mannich und **S. Kroll**, *Perboral.* — *Salicol.* — *Schumachers Zellenregenerationssalz.* Das bereits von MANNICH u. SCHWEDES untersuchte Perboral (Apoth.-Ztg. 27. 573; C. 1912. II. 1392) enthält jetzt 6,5% Natriumperborat, $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, hingegen ist die im Prospekt angegebene irreführende Konstitutionsformel für den angeblich wirksamen Bestandteil nach wie vor zu beanstanden. — *Salicol*, welches gleichfalls von MANNICH und SCHWEDES (Apoth.-Ztg. 27. 527; C. 1912. II. 1052) bereits untersucht worden ist, besteht nach wie vor lediglich aus Acetylsalicylsäure. Die Angabe, daß die Pastillen auch Acid. acetocitrylosalicylicum enthalten, ist falsch und irreführend. — *Schumachers Zellenregenerationssalz Nr. 13* besteht aus chemisch reinem Milchzucker; allenfalls könnte es sich um eine homöopathische Verreibung handeln. (Apoth.-Ztg. 29. 167. 25/2. 185. 186. 4/3. Göttingen. Pharm. Lab. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Niggli, *Neuere Beiträge zu einer physikalisch-chemischen Theorie des Magmas.* Ausführliche Literaturübersicht über die einschlägigen neueren Arbeiten (vgl. auch

S. 740). Es wird besonders darauf hingewiesen, daß das Auftreten von Gasen und Dämpfen, d. h. von Stoffen, deren kritische Temperatur weit unterhalb des F. des Lösungsmittels liegt, von entscheidendem Einfluß auf die Gesteinsbildung ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 156—59. 1/3. [27/1.] Zürich.) SACKUR.

H. Andesner, *Über das Verhalten des Gabbromagmas im Schmelzfluß*. Es wurde untersucht, welche Eruptivmagmen oder Gesteine durch Umschmelzung von Amphibolit unter verschiedenen gewählten Bedingungen entstehen. Benutzt wurde Amphibolit von Kals in Tirol, der mkr. und chemisch genauer untersucht wurde. Umschmelzung des Amphibolits allein ergab Feldspatbasalt. Zufügung von SiO_2 und Wolframsäure führte nicht zur Ausscheidung von Quarz oder Tridymit; die poröse Schmelze zeigte Intersertalstruktur, reichliche Magnetitkryställchen, sphärolithische Anlagerungen von Plagioklas, wechselnd nach der Menge der SiO_2 , gelblich-braune Augite. Schw. lzen von Amphibolit und Eläolith führten zur Ausscheidung von Nephelin in der intersertal struierten Schmelze. Während sich vorher basaltische Schmelzen gebildet hatten, wurde hier ein Nephelintephrit erhalten. Schmelzen von Amphibolit mit $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ und MgO enthielten Spinell, zum Teil auch Korund. Die Schmelze von Amphibolit mit Olivin besaß hyalopilitische intersertale, einem Melaphyr entsprechende Struktur, die mit dem gleichen Quantum Anorthit war ein Gabbroporphyr. Alle Schmelzverss. mit dem Amphibolit führten zur B. von Gesteinen gabbroiden Charakters. (N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. 30. 467—94; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 516. 24/2. Ref. KAISER.) ETZOLD.

H. E. Boeke, *Zur chemischen Zusammensetzung der tonerdehaltigen Augite, eine Anwendung quaternärer graphischer Darstellungen auf mineralogische Fragen*. Durch einen Raumpunkt kann ein System aus 4 Komponenten eindeutig quantitativ dargestellt werden. Am besten wählt man für die Koordinaten des Punktes ein gleichseitiges Tetraeder (Kantenlänge = 100), in dessen Eckpunkte die Komponenten eingetragen werden. Als Beispiel dieser Darstellungsmethode wählt Vf. den tonerdehaltigen monoklinen Augit mit SiO_2 , CaO, (Mg, Fe^{II})O und $(\text{Al}, \text{Fe}^{III})_2\text{O}_3$ als Komponenten. Die aus diesen Analysen hergeleiteten Punkte in der Tetraederdarstellung bilden einen Körper von der Gestalt einer von unten keilförmig abgeflachten Birne mit der Längsrichtung ungefähr parallel der Verbindungslinie Diopsid-Enstatit. Die Betrachtung zeigt, daß TSCHERMAKS Wahl des Silicats $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{SiO}_8$ als Augitkomponente nicht als eine glückliche bezeichnet werden kann. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 445—62. 24/2. Halle.) ETZOLD.

Vera Haemmerle, *Studien an Silicatschmelzen mit künstlichen Gemengen*. Erste Versuchsreihe: Schmelzen aus den chemischen Bestandteilen bereiteter Gemenge entsprechend Mineralmischungen die neben 10 Magnetit um je 10 steigend 20—80 Labrador (Ab, An_2) u. um je 10 fallend 80—20 Diopsid enthalten. Magnetit, Augit und Plagioklas bildeten sich stets. Neben Augit in den labradorarmen Mischungen Hedenbergit, in den labradorreichen Diopsid; in letzteren auch Anorthit, Spinell und Eisenglanz, wobei sich der Plagioklas teilweise vor dem Augit ausschied. — 2 weitere Verss. mit künstlichen Gemengen entsprechend Labrador, Diopsid u. Magnetit im Verhältnis 20 : 80 : 20, bzw. 50 : 50 : 20. Ausscheidungsfolge: Magnetit, Augit, Plagioklas, Augit, Plagioklas. Beim 2. Vers. entstand auch Natronaugit. — 2 fernere Versuchsreihen enthalten Schmelzen von 20 Diopsid mit Olivin und Labrador im Verhältnis 20 : 80, 50 : 50, 70 : 30 oder 20 Labrador mit Olivin und Diopsid im Verhältnis 20 : 80, 50 : 50, 70 : 30. Ausgeschieden: Olivin, Diopsid, Augit, Labrador, Anorthit. Beim letzten Vers. bildete sich auch Nephelin. (N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. 29. 719—38; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 510—11. 24/2. Ref. SCHWANTKE.) ETZOLD.

A. Schubnikow, *Einfluß der Übersättigung der Lösung auf die Tracht der Alaunkrystalle*. Das CURIESche Prinzip läßt sich dahin verallgemeinern, daß eine Fläche des sich aus der Mutterlauge bildenden Krystalls desto schneller vom Wachstumsanfangspunkte sich entfernt, je größer ihre auf die Flächeneinheit bezogene Oberflächenenergie ist. Da die Oberflächenenergie einer Krystallfläche von der Beschaffenheit der Lsg. abhängen muß, so muß die durch die Wachstumsgeschwindigkeit verschiedener Flächen bestimmte Tracht eines Krystalls auch von der Beschaffenheit der Lsg. abhängen. Letztere wird durch die Konzentration, d. h. den Grad der Übersättigung bestimmt, also beeinflußt diese die Tracht. Um hierfür experimentelle Beweise zu erhalten, ließ Vf. Krystalle aus reiner wss. Lsg. bei 23° und aus einer 9,3% HCl enthaltenden Lsg. bei 20° wachsen. Dabei zeigte sich, daß auch die Lage des Krystalls beim Wachsen berücksichtigt werden muß. Wegen der aus den verschiedenen Lsgg. bei sich entsprechenden Übersättigungsgraden erhaltenen Flächenabänderungen ist das Original einzusehen. (Ztschr. f. Krystallogr. 53. 433 bis 444. 24/2. Moskau.) ETZOLD.

Frank Robertson van Horn, *Über ein neues Vorkommen von Pisanit und Arsenopyrit und über große Staurolithkrystalle vom Ducktowndistrikt, Tennessee*. Durchsichtige, meist blau, seltener grün gefärbter Pisanit bildet in einem Tagebau auf Pyrit Krusten und Stalaktiten. Für die blaue Varietät erhielt VEAZEY die unter 1. stehenden Zahlen, welche 3H₂O weniger ergeben, als SCHALLERS Formel 2FeO·CuO·3SO₃ + 21H₂O des Pisanits der Alamine in Californien verlangt. Die grüne Varietät hat die Zus. 2., enthält also mehr Fe und weniger Cu, aber auch so wenig Mg wie die blaue. Ihre Zus. entspricht am besten (bis auf H₂O) der siebenfachen Melantheritformel 6FeO·CuO·7SO₃ + 49H₂O. Daß in dem Material Pisanit und nicht eine Mischung von Melantherit und Chalkanthit vorliegt, konnte SCHALLER durch Best. von 7 Krystallflächen erhärten. — *Arsenopyrit* mit D. 6,05 wurde auf der Londonmine gefunden. — Im Mill Ground Valley bei Copperhill wurden *Staurolithe* gesammelt, welche die noch nie beobachtete Länge von 10 cm bei der halben Breite und Dicke aufweisen:

	SO ₃	FeO	CuO	MgO	H ₂ O	Summe
1.	27,87	17,18	8,50	0,47	46,47	100,49
2.	28,72	21,45	3,83	0,39	45,58	99,57.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 37. 40—47. Januar. Case School of Applied Science.) ETZOLD.

Xenia Galkin, *Chemische Untersuchung einiger Hornblendens und Augite aus Basalten der Rhön*. Die chemischen Analysen von 7 Hornblendens und 5 Augiten werden gegeben, die Molekularverhältnisse mit Bezug auf die Formeln von TSCHERMAK, SCHARIZER, PENFIELD u. RAMMELBERG diskutiert und die Beziehungen der basaltischen Hornblende zum Rhönit untersucht. (N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. 29. 681—718; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 510. 24/2. Ref. SCHWANTKE.) ETZOLD.

F. Angel, *Über einen Natronsanidin von Mitrowitzka*. Der in einem trachytischen Gestein von Mitrowitzka in Mazedonien enthaltene Natronsanidin hat die untenstehende Zus. entsprechend 8KAlSi₃O₈·9NaAlSi₃O₈, D. 2,571. Spaltbarkeit nach (001) ausgezeichnet, nach (010) viel weniger gut. Vf. stellt diesen Natronsanidin den gewöhnlichen Natronorthoklasen gegenüber. Unter Einbeziehung der Bestat. von FOERSTNER an Natronorthoklasen von Pantelleria (Ztschr. f. Krystallogr. 1. 547; 8. 125; 19. 560) wird die isomorphe Mischungsreihe von mKAlSi₃O₈·nNaAlSi₃O₈ besprochen.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Summe
62,04	21,60	2,29	0,95	0,53	6,73	4,92	99,06.

(N. Jahrb. f. Mineral. Beil.-Bd. 30. 254—68; Ztschr. f. Krystallogr. 53. 515. 24/2. Ref. KAISER.) ETZOLD.

A. Luz, *Laterit, seine Betrachtung im Lichte der Kolloidchemie*. Nach MEIGEN sind die Laterite die in den Tropen vorkommenden, infolge ihres hohen Gehalts an Eisenoxyd meist tiefrot gefärbten Verwitterungsprodd. sehr verschiedenartiger Gesteine. Der Laterit besteht im wesentlichen aus Tonerdehydraten, namentlich aus Hydrargillit, meist gemischt mit Eisenoxyd oder Brauneisenerz. Es liegt die Vermutung nahe, daß man es bei der Lateritisierung mit der B. von kolloidalen Lsgg. und deren Ausflockung zu Gelen zu tun habe. In einer ausgedehnten Besprechung der Literatur wird gezeigt, daß die Ansicht der Umwandlung von kolloidem Tonerdehydrat in krystallinisches, in Hydrargillit oder auch in Diaspor, sich mit der Laterisierungstheorie gut vereinigen läßt. Bodenkundlich ist von Bedeutung, daß die Laterite unfruchtbar sind, da die für die Vegetation unentbehrlichen Nährstoffe in die Tiefe weggeführt werden, während die unbrauchbaren, unlöslichen zurückbleiben. Vor allem fehlt es, der entwickelten Laterisierungsansicht folgend, den Lateritböden an jenen gelartigen Stoffen, die in den feuchteren, humusbedeckten Böden imstande sind, durch ihren besonderen Bau die Nährsalze adsorptiv an der Oberfläche festzuhalten. (Kolloid-Zeitschrift 14. 81—90. Februar 1914. [November 1913.] Stuttgart.) MEYER.

Q. Sestini und G. Camplani, *Lignit von Val Gandino und die Möglichkeit seiner Verwertung*. Der Lignit von Val Gandino stellt kompakte, schwärzliche Stücke dar, die in ihrer Grundmasse sehr einheitlich aussehen und mit großen versteinerten Holzfragmenten durchsetzt sind. Die Vff. haben vier verschiedene Proben einer eingehenden Unters. unterzogen u. dabei folgende Resultate erhalten:

	A.	B.	C.	D.
D. ¹⁷	1,526	1,582	1,405	1,544
Feuchtigkeit (%)	21,47	16,00	12,76	25,95
Heizwert der Trockensubstanz berechn. (Cal.)	4702	4219	5428	—
Desgl. bestimmt nach SALVADORI (Cal.)	4611	4060	5375	4595
Desgl. bestimmt nach FISCHER (Cal.)	4720	4075	5450	4680
Nicht flüchtige Kohle (%)	26,975	23,24	30,29	21,167
Verbrennbare flüchtige Substanz (%)	40,655	37,05	54,86	37,173
Asche (%)	10,900	23,71	2,10	15,710

Mit den drei ersten Mustern wurden Destillationsverss. angestellt und das erhaltene Gas näher analysiert. Die so gewonnenen Werte bringt die Tabelle:

	A.		B.		C.	
	1.	2.	1.	2.	1.	2.
CO ₂	25,8	1,9	18,4	2,6	12,5	0,4
O	0,2	5,4	2,0	4,2	0,3	6,7
KW-stoffe der Reihe C _n H _{2n}	1,2	0,2	1,0	0,2	1,5	0,6
CO	22,3	26,2	20,0	26,2	25,8	19,9
H	39,7	53,1	39,1	48,5	36,1	53,1
CH ₄	5,9	7,0	14,4	12,0	22,3	14,3
N (aus der Differenz)	4,9	6,2	5,1	6,3	1,5	5,0

wobei die erste Zahl die Zus. des Hauptanteils der Gasentw. angibt, während die zweite die Zus. der gegen Ende der Destillation übergehenden Gase wiedergibt.

Eine weitere Versuchsreihe beschäftigt sich mit der Ausnutzungsmöglichkeit des Lignits, vor allem die Verbesserung der Leuchtkraft und des Heizwertes der erhaltenen Gase. Hierbei wurden die Destst. unter Zusatz von Rohpetroleum ausgeführt, u. zwar wurde letzteres einmal vor der Dest. mit dem Lignit gemischt, die anderen Male während der Dest. in verschiedenen Mengen zugegeben. Es ergab sich, daß die Zugabe während der Dest. ein viel heiz- und leuchtkräftigeres Gas in größeren Mengen liefert. (Annali chim. appl. 1. 32—41. 30/1. 1914. [Oktober 1913.] Bergamo. Lab. f. industrielle Chemie des Techn. Inst.) GRIMME.

B. Nasini, C. Porlezza und U. Sborgi, *Chemisch-physikalische Untersuchungen und Analysen des ozonhaltigen eisen-mangan-lithiumhaltigen Säuerlings von „Bagnore“ am Monte Amiata*. Der erste Teil der Arbeit deckt sich mit früheren Veröffentlichungen (vgl. NASINI und PORLEZZA, Attl. R. Accad. dei Lincei Roma [5] 21. I. 316; II. 740; C. 1912. I. 1587; 1913. I. 955), der zweite Teil bringt die chemischen Analysen des Säuerlings, des in ihm gel. Gases u. des aus der Quelle entströmenden Gases. Betreffs der Untersuchungsverf. sei auf das Original verwiesen. Die erhaltenen Werte (für 1 l) lassen sich kurz wie folgt zusammenfassen: 1. Chemische und physikalische Zus. des Wassers: D.²⁰, 0,99988, Trockensubstanz (100°) 1,2330, desgl. (180°) 1,2208. Gefrierpunkt $-0,105^{\circ}$, osmotischer Druck $P = 1,265$ Atm., osmotische Konzentration $C_0 = 57,065$ Millimol., spez. Leitfähigkeit $K_{25} = 0,001784$, Dissoziationsgrad $\alpha_{18} = 0,754$, $\alpha_0 = 0,788$.

CaO	MgO	Na ₂ O	Li ₂ O	FeO
0,45510	0,08790	0,08314	0,00020	0,00201
MnO	CO ₂	SO ₂	SiO ₂	Cl
0,00032	2,11810	0,00050	0,02750	0,01330.

2. Zus. des im Wasser gel. Gases. In 1 l W. von 21,5° sind gel.: CO₂ 560,220 ccm, O₂ 1,260 ccm, O₃ 0,135 ccm, inerte Gase (N, Ar etc.) 9,300 ccm. — 3. Zus. des der Quelle entströmenden Gases. 1000 ccm Gas enthalten in ccm CO₂ 934,500, O₂ 1,4936, O₃ 0,0064, N 63,5648, Ar (+ Spuren He u. Ne) 0,4352. — In Zusammenfassung aller Resultate lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Das Acqua forte von Bagnore am Monte Amiata enthält normalerweise Ozon, ebenso sind die Quellgase ozonhaltig. Hierdurch nimmt das W. eine Ausnahmestellung unter allen Mineralwässern ein. Es läßt sich bezeichnen als Alkalisensäuerling, dessen geringer nicht flüchtiger Rückstand Mn und Li enthält. — Über die Möglichkeiten der Ozonbildung werden eingehende Theorien aufgestellt. (Annali chim. appl. 1. 42—62. 30/1. 1914. [Juli 1913.] Pisa. Allg. chem. Inst. d. Univ.) GRIMME.

L. Duparc und C. Gucl, *Über die Änderung der chemischen Zusammensetzung von Sickerwässern*. Vf. ermittelten die chemische Zus. verschiedener durch Sickerwasser gespeister Quellen des Kantons Genf (Source d'Aiguebelle, S. Marsis, S. de la commune de Bardonnex, S. de Candolle, Evordes, S. de Certoux, Perly-Certoux, S. de la commune de Meinier). Alle untersuchten Wässer wiesen in verschiedenen Jahreszeiten eine bemerkenswerte Konstanz ihrer chemischen Zus. auf. Im Mittel wurden für die Zus. des W. von Aiguebelle folgende Werte (in mg) erhalten: Trockenrückstand 223,8, SiO₂ 4,1, (Fe₂Al₂O₃) 1,7, CaO 114,8, MgO 3,3, Cl 3,4, SO₂ 4,9, O 14,9, CO₂ 205,2. Die größten beobachteten Differenzen waren: Trockenrückstand 8,4 (Jan. u. Juli), SiO₂ 2,8 (Jan. u. Juli), (Fe₂Al₂O₃) 1,4 (Mai u. Febr.), CaO 8,4 (März u. Juli), MgO 3,1 (April u. Jan.), Cl 2,3 (Mai u. Jan.), SO₂ 2,6 (Jan. u.

Juli), O 3,7 (Jan. u. Juli), CO, 10,5 (Jan. u. Juli). Betreffs der übrigen Analysenresultate muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. So. phys. et nat. Genève [4] 37. 146—54. 15/2.)

BUGGE.

Analytische Chemie.

Arthur L. Day, R. B. Sosman und J. C. Hostetter, *Dichtebestimmung an Mineralien und Gesteinen bei hohen Temperaturen*. Vff. arbeiteten mit einem App., bei dem die zu untersuchende Substanz in einem umgekehrten Graphittiegel lag, der in einem anderen das Metall enthaltenden Graphittiegel schwamm, welcher letzterer von einer Schutzhülle, die wiederum aus Graphit bestand, umgeben war. Dieser App. kam in einen elektrischen Ofen und gestattete, das Volumen von Metallen, festen und flüssigen Silicaten bei einer Empfindlichkeit von 0,03—0,2% zwischen 250 und 1600° zu bestimmen. Die Genauigkeit schwankt je nach dem verwendeten Metall, der Temp. und der Größe des untersuchten Stückes zwischen 0,2 und 0,5%. Die Fundamentalkonstante ist der Ausdehnungskoeffizient des künstlichen Graphits, der durch die Formel $10^4 = 0,55 + 0,0016 t$ gegeben ist. D. und Kilogrammvolumen von Zinn, Blei und dem Eutektikum beider bei verschiedenen Temp. werden in einer Tabelle gegeben. D. nimmt bei Zinn zwischen 300 u. 1600° von 6,943—6,162, bei Blei zwischen 327 u. 850° von 10,686—10,078, beim Eutektikum zwischen 250 u. 650° von 8,011—7,699 ab. Für das Kilogrammvolumen lauten die entsprechenden Zahlen 144,03—162,29, 93,58—99,23, 124,83 bis 129,88. — Volummessungen am Quarz bis zu 1600° zeigen eine Dilatation, die bei der Annäherung an den Inversionspunkt 575° rasch wächst. Über dieser Temp. kontrahiert sich der Quarz etwas. Bei etwa 1300° beginnt eine zweite, unter diesen Verhältnissen irreversible Ausdehnung infolge der Cristobalithbildung. — Granit verhält sich ähnlich. Über 575° zeigt er eine dauernde Ausdehnung infolge der Zerrüttung, welche durch die verschiedenen Expansionskoeffizienten und durch das Entweichen von Gasen hervorgerufen wird. — Das Volumen von Diabasglas wurde bis zu 1250 bestimmt, die Zahlen mit den von BARUS erhaltenen verglichen und die Ursache der Abweichungen ermittelt. — Diabas dehnt sich beim Flüssigwerden bedeutend aus. Die Volumdifferenz zwischen kristallinem und glasigem Diabas bei 1150° (Schmelzbeginn des kristallinen Gesteins) beträgt ungefähr 10,9% des Glasvolumens oder 12% des kristallinen Gesteinsvolumens bei dieser Temp. Bei 0° lautet die letztere Zahl 7,7%. Eine Betrachtung der vergleichbaren spezifischen Volumina von Quarzit oder Feldspatsandstein einerseits und fl. Diabas andererseits zeigt, daß letzterer dichter ist, so daß in ihm Sandsteinfragmente schwimmen müssen. Damit erklären sich wohl am besten die von LEWIS beschriebenen Sandsteineinschlüsse der Pallisadendiabase. Mit den vorliegenden Messungen wird eine Basis gewonnen, von der aus der Einfluß flüchtiger Bestandteile und Gase auf die Intrusionstemp. von natürlichen Gesteinen bestimmbar werden könnte. (Amer. Journ. Science, SILLMAN [4] 37. 1—39. Januar. Geophysical Laboratory.)

ETZOLD.

Itilio Guareschi, *Über den Nachweis von bromhaltigen Gasen und Dämpfen*. VII. Mitteilung. (VI. Mitteilung vgl. S. 815.) Fortsetzung der Arbeiten des Vfs. über den Nachweis von Brom mit fuchsinschwefeliger Säure oder mit durch SO₂ entfärbtem Hofmanns Violett. 1. Nachweis von bromhaltigen Gasen und Dämpfen. Die BEILSTEINSche Cu-Drahtmethode zum Nachweis der Halogene läßt keine Differenzierung der einzelnen zu, da sie alle die Flamme gleich grünblau färben. Ebenso versagt sie bei geringen Spuren. Ebenso ist die Methode von BEILSTEIN-VITALI nur bei nicht zu kleinen Halogenmengen brauchbar. Dagegen liefert die

Methode des Vfs. nach Zers. der betreffenden Verb. mit konz. CrO_3 -Lsg. ausgezeichnete Resultate. Die Rk. wird am praktischsten im App. (Fig. 27) ausgeführt. *D* dient zur Aufnahme des bromhaltigen Luftgemisches oder der zu untersuchenden Fl., *C* ist ein mit 10 ccm gesättigter CrO_3 -Lsg. beschicktes MITSCHERLICH'Sches Rohr, *B* soll zum Zurückhalten des W. aus dem Gasgemisch dienen, während *A*

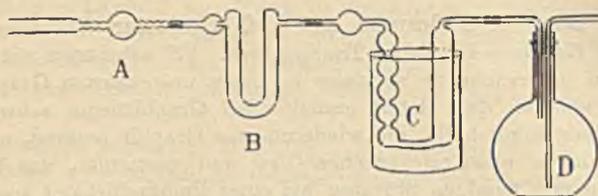


Fig. 27.

zur Aufnahme des mit dem Reagens befeuchteten Papierstreifens dient. Außerdem ist mit *A* ein Aspirator verbunden. Die Rk. verläuft wie folgt: Man schiebt zunächst durch den App. einige Minuten einen reinen Luftstrom, um sich zu überzeugen, daß das System bromfrei ist. Alsdann verbindet man mit *D* und saugt Luft durch. Die bromhaltigen Dämpfe werden in *C* zers., Br wird frei, wird in *B* entwässert und reagiert mit dem Reagenspapier in *A*. Liegen zur Unters. schwer zersetzliche organische Verb. vor, so unterstützt man die Rk. am besten durch Erwärmen von *C*. Auf diese Weise ließen sich glatt CH_3Br , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, bromhaltige Alkohole, Äthylenbromid, Trimethyläthylenbromid, Chlorbrommethan etc. zers. und der Bromgehalt an der Färbung des Reagenspapiers nachweisen. Desgleichen gelang der Nachweis von Brom in viel Cl-Gas und Joddampf, ebenso wurden die Dämpfe von Brombenzol, Monobromdiphenyl, Bromnaphthalin, Chlorbromnaphthalin etc. glatt zers., gleicherweise bromierte, aromatische KW-stoffe. — Bromcyan verdampt schon an der Luft und gibt in kleinsten Mengen in obigem App. eine klare Rk., die so scharf ist, daß noch der Nachweis von 0,0004 g in 10 l Luft einwandfrei gelingt. Jedoch auch aus Lsgg. läßt sich durch Durchleiten von Luft das CNBr austreiben und nachweisen, so z. B. aus Milch (frischer und stark gesäuerter), W. u. aus wss. Lsgg. von Oxyhämoglobin. In Blut gelang der Nachweis von CNBr ebenso wie in Eiweißlsgg. gar nicht, in Lsgg. von Fleischextrakt nur sehr schwach. In frischem Harn läßt sich CNBr gut nachweisen, nach einiger Zeit jedoch nicht mehr. Wein ist ohne Einfluß auf den Nachweis. — Des weiteren macht Vf. eingehende Mitteilungen über die Empfindlichkeit der Rk. zum Nachweis von Br in zahlreichen organischen Br-Verb. Dieserhalb sei auf das Original verwiesen.

2. Anwendung der Reaktion zum chemisch-toxikologischen Nachweis von bromhaltigen Gasen und Dämpfen. Die Methode des Vfs. läßt sich mit Vorteil in der Toxikologie anwenden. So wurde z. B. ein Versuchstier mit dem Bromäthyl betäubt. Der Br-Nachweis im Blut gelang ausgezeichnet, desgleichen in wss. Ausschüttlungen bluthaltiger Organe. Der Inhalt der Harnblase gab noch nach 24 Stdn. die Rk. Gleichen Erfolg hatten Verss. mit Bromoform. — Eine Mischung von 26 g Ochsenherz mit 50 ccm W., wenig Weinsäure und 0,0082 g CHBr_3 gab eine sehr scharfe Rk., desgl. eine Mischung von 22 g Schweineleber mit 150 ccm W. und 0,0015 g CHBr_3 . — Vergiftungen mit Bromcyan. Wie oben ausgeführt, läßt sich CNBr in Blut und Eiweißlsgg. nicht nachweisen. Exakte Verss. mit den Organen eines damit vergifteten Tieres ergaben volle Bestätigung dieses Befundes. Es muß angenommen werden, das CNBr im Organismus in HCN u. Br gespalten

wird, welches mit den Eiweißverb. eine feste Verb. eingeht u. sich so dem Nachweis entzieht. (Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 49. 3—16. 25/1. Turin. Univ. Sep. vom Vf.) GRIMME.

F. H. Thies, *Die Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege. Gleichzeitige Bestimmung von Halogenen.* Der Kolben zur Zers. der Substanz mit konz. Schwefelsäure und Kaliumbichromat trägt einen Aufsatz (vergl. Fig. 28), der mit Glaskugeln und -stückchen gefüllt ist. Die entweichenden Gase werden durch einen Schwanenhals in ein Kaliglasrohr geleitet, das in der vorderen Hälfte zwischen zwei Asbestpfropfen mit CaO zur Absorption von CO_2 , Cl, bezw. Br gefüllt ist. An das Glasrohr ist ein mit Natronkalk-festem Ätzkali-Natronkalk gefülltes U-Rohr angeschlossen; es ist durch ein weiteres Natronkalkrohr gegen die CO_2 und Feuchtigkeit der Luft geschützt. Zur Best. der CO_2 wird nach der Zers. das CaO in einen Kohlen säurebestimmungsapp. nach BUNSEN gespült und die CO_2 durch Zers. mit Salpetersäure bestimmt. — Cl und Br bestimmt man in der Lsg. Zur Bestimmung von J gibt man in den Zersetzungskolben Silbernitrat. (Chem.-Ztg. 38. 115—16. 24/1.) JUNG.

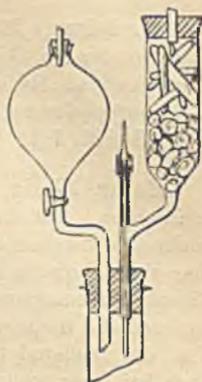


Fig. 28.

Gabriel Bertrand und H. Agulhon, *Methode, welche die Bestimmung außerordentlich geringer Mengen von Bor in den organischen Substanzen ermöglicht.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 15. 197—200. 20/2.; Ann. des Falsifications 7. 67—69. Febr. — C. 1914. I. 427.) DÜSTERBEHN.

O. Hackl, *Eine neue Methode zur Trennung des Eisens vom Mangan.* Die neue Methode beruht darauf, daß aus neutraler Ferrosulfatlsg. durch Kochen mit Kaliumchlorat Eisen als basisches Ferrisulfat gefällt wird, während Manganoxydul in Lsg. bleibt. Eine vollständige Trennung ist jedoch nur durch einen Zusatz von Zinkoxyd zu erreichen. Es muß eine schwefelsaure, später neutrale Lsg. von Ferro- und Mangansulfat vorliegen und auf 0,2 g Fe mindestens 2,5 g KClO_3 und 1,3 g ZnO zugegeben werden bei einer Verdünnung von 500 ccm. Die Durchführung auf gewichtsanalytischem Wege ist nicht empfehlenswert, wohl aber die maßanalytische Ausführung. Das Auswaschen des basischen Eisensulfats muß mit k. W. vorgenommen werden. Verss. haben bewiesen, daß die unter verschiedenen Fällungsbedingungen erhaltenen Ndd. von basischem Ferrisulfat verschiedene Zus. haben, resp. verschiedene Gemenge sein dürften. (Jahrbuch der K. K. Geolog. Reichsanstalt 63. 151—70. 9/3. Sep.) JUNG.

Herbert Lavers, *Über den Einfluß von Wolfram auf die Bestimmung von Blei mit Ammoniummolybdat.* Die Ggw. von Wolfram hindert bei der Analyse von Mineralien die Best. von Blei mit Ammoniummolybdat, weil sich bereits beim Zusatz von Ammoniumacetat zur Bleisulfatlsg. in Ggw. von Wo Bleiwolfram bildet. Es ist deshalb notwendig, Wolfram vor der Bleibest. zu entfernen, dies geschieht durch Oxydation mit HNO_3 zur Wolframsäure, die mit der Kieselsäure zusammen abfiltriert wird.

Die Rk. zwischen Blei und Wolfram eignet sich andererseits zur raschen volumetrischen Wolframbest. Die abgeschiedene Wolframsäure wird in Ammoniak gelöst, mit Essigsäure neutralisiert und ein Überschuß einer Bleiacetatlsg. von

bekanntem Gehalt hinzugefügt. Es bildet sich Bleiwolframat, und der Überschuß an Bleiacetat wird mit Ammoniummolybdatslg. zurücktitriert.

Die Ggw. von Wolframsäure hat keinen Einfluß auf die Zinkbest. (Chem. News 109. 97. 27/2. Australasian Inst. of Mining Engineers.) JUNG.

W. Stüwe, *Maßanalytische Bestimmung des Quecksilberchlorids. Quecksilbersalze* werden in Ggw. von Alkali durch Hydrazinsulfat zu Metall reduziert. Der Überschuß an Reduktionsmittel wird mit Jod unter Zufügung von Natriumacetat zur Neutralisierung der entstehenden Jod- u. Schwefelsäure zurücktitriert. (Chem.-Ztg. 38. 320. 7/3.) JUNG.

Heinr. König, *Über die Bestimmung von Titan und Vanadin in ihren Ferrolegierungen.* Bei der Best. von Titan in Ferrolegierungen nach verschiedenen gewichtsanalytischen und maßanalytischen Verff. hat der Vf. mit befriedigendem Erfolg elektrolytische Abscheidung des Eisens angewendet. Die gewichtsanalytischen Titanbestimmungsmethoden haben sich als umständlich erwiesen, dagegen müssen, obgleich die titrimetrischen Verss. wenig befriedigend ausfielen, nach Ansicht des Vfs. die maßanalytischen Verff. vervollkommen werden, da sie in kürzerer Zeit, auch bei Ggw. von Eisen u. Aluminium ausführbar sind. Die bekannten *Vanadinbestst.* wurden ebenfalls in ihrer Anwendung auf Ferrolegierungen nachgeprüft u. eine neue Vanadinbest. ausgearbeitet. Mit der schwefelsauren Eisenvanadinlg. u. oxalsaurem Ammonium wird der Elektrolyt nach CLASSEN (Quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse) hergestellt u. das Eisen durch den elektrischen Strom niedergeschlagen. Die verbleibende Lsg. wird mit H_2SO_4 angesäuert, mit starker Permanganatlg. versetzt, der Überschuß, bezw. das entstandene MnO_2 durch schweflige S. oder H_2S beseitigt, der Überschuß des Reduktionsmittels durch CO_2 unter Kochen entfernt und schließlich das Vanadin mit Permanganat zu Vanadinsäure oxydiert. (Stahl u. Eisen 34. 405—9. 5/3. Düsseldorf-Rath.) JUNG.

Otto Wilms und Paul Fischbach, *Bestimmung des Vanadins im Ferrovandin und Stahl.* Das Verfahren von CAMPAGNE (LEDEBUR, „Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien“) gibt zu niedrige Resultate, weil die bei der Reduktion des Vanadinpentoxyds durch HCl sich bildende Chlorverb. in der beim Eindampfen entstehenden Wärme äußerst leicht flüchtig ist. Dieser Übelstand wird beseitigt, wenn man nach dem Lösen in HNO_3 sofort H_2SO_4 zusetzt und bis zum Abrauchen der letzteren eindampfen läßt. Hierbei wird die HNO_3 leichter beseitigt als nach der Vorschrift von CAMPAGNE, und außerdem wird durch die Ggw. der H_2SO_4 bei der nun folgenden Reduktion mit HCl das flüchtige Vanadinoxychlorid in Oxydsulfat übergeführt. Die Salzsäure darf dabei nicht direkt in die konz. h. H_2SO_4 gegossen werden, da hierbei ebenfalls Verluste an Oxychlorid entstehen können. Die schwefelsaure Lsg. ist vor dem Zusatz von HCl erst abzukühlen. (Stahl u. Eisen 34. 417—18. 5/3. Lab. des Krefelder Stahlwerkes, A.-G. Krefeld.) JUNG.

W. Steinfels, *Zur Frage der Bestimmung des Glycerins.* Die neue Methode von TORTELLI und CECCHERELLI (S. 496) leidet ebenfalls an einer gewissen Umständlichkeit, was bei der Methode des Vfs. (Seifensieder-Ztg. 37. 793; C. 1910. II. 597) nicht der Fall ist. Es ist dagegen wohl möglich, daß die Methode des Vfs. durch die Klärung nach TORTELLI und CECCHERELLI noch zu verbessern wäre. (Chem.-Ztg. 38. 359. 17/3. [22/1.] Zürich.) JUNG.

M. Tortelli, *Zur Frage der Bestimmung des Glycerins.* Erwiderung auf die Bemerkung von STEINFELS (vgl. vorsteh. Ref.). (Chem.-Ztg. 38. 359. 17/3. [27/2.] Genua.) JUNG.

D. Schenk, *Über den Nachweis von Caramel*. Nach Verss. des Vf. sind die bekannten Farbrkk. zum Nachweis von Honigverfälschungen ohne weiteres auch zum Nachweis von Caramel anwendbar. (Apoth.-Ztg. 29. 202—3. 11/3. Kreuznach.)

GRIMME.

Ercole Covelli, *Ausführlicher Bericht über die Begutachtung von Blutstropfen*. Eine Zusammenstellung der einschläglichen Literatur mit besonderer Berücksichtigung eines Spezialfalles. Berücksichtigt werden chemische, mikrochemische, spektroskopische, morphologische, biologische Methoden, von letzteren besonders die Präcipitinreaktion. Des weiteren berücksichtigt Vf. die Arbeiten über die Best. des Alters der Blutflecken. Betreffs Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Boll. Chim. Farm. 52. 823—27. 30/11. 861—65. 15/12. 895—903. 31/12. 1913. [Dezember 1912.] Catanzaro. Pharmazieschule.)

GRIMME.

Claude Trevine Symons, *Mitteilung über eine Modifikation des Teichmannschen Blutnachweises*. Die Prüfung einiger Methoden zum Nachweis des Blutes ergab ihre geringe Brauchbarkeit für die veränderten Luft- und Lichtverhältnisse in den Tropen. Die blaue Färbung bei der Benzidinprobe wird auch durch andere Substanzen als Blut hervorgerufen. Der Nachweis durch das Hämochromogenspektrum nach Auslaugung der Blutflecke mit NH_3 und Reduktion mit Ammoniumsulfid ergibt bei längerer Einw. der tropischen Sonne kein gut wahrnehmbares Spektrum. Die Blutkörperchen als solche nachzuweisen ist, auch ohne günstige Resultate, dagegen führt folgende Modifikation der TEICHMANNschen Probe glatt zum Ziel: Man ersetzt Chlornatrium u. Essigsäure durch Natriumjodid u. Milchsäure von D. 1,21. Frisches Blut wird vorteilhaft erst getrocknet. (Biochem. Journ. 7. 596—98. Dez. [4/11.] 1913. Government Analysts Lab. Colombo, Ceylon.)

FRANCK.

Robert Meldrum, *Erstarrungs- und Schmelzpunkt von Hammeltalg und seiner Fettsäuren*. (Vgl. S. 493.) Unterss. über die Beziehungen zwischen Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt von Hammeltalg und seinen Fettsäuren zeigten, daß die Fettsäuren konstantere Resultate ergeben, als die Talgsorten. Die Schwankungen im Erstarrungspunkt von Talg sind abhängig von der Geschwindigkeit der Abkühlung. Schwankungen im Schmelzpunkt von Talg sind nach Ansicht des Vf. auf die angewandten Bestimmungsmethoden zurückzuführen. Als Schmelzpunkt ist derjenige Punkt anzusehen, bei welchem jede Spur von Undurchsichtigkeit verschwindet, und dieser Punkt stimmt genau mit dem Erstarrungspunkt überein. Es ist anzunehmen, daß der dynamische Vorgang bei der Krystallisation der Glyceride eine Rolle spielt, daß die in der Zeiteinheit und Masseneinheit auskrystallisierte Menge das „Ansteigen“ und den Erstarrungspunkt beeinflußt. Möglicherweise ist die Krystallisationsgeschwindigkeit der Glyceride langsam beim Schmelzpunkt und steigt zu einem Maximum x Grad tiefer an. Weitere Unterss., ob die Ggw. freier Fettsäuren u. freien Glycerins Einfluß auf den Erstarrungspunkt hat, stellt der Vf. in Aussicht. (Chem. News 109. 49—51. 30/1.)

JUNG.

Hugo Dubovitz, *Gewichtsbestimmung durch Titration*. Es wird die Berechnung des Gewichtes einer unbekanntem Ölmenge angegeben, die auf der Best. der Säurezahl nach Zugabe einer zur Neutralisation nicht genügenden Menge KOH beruht. (Chem.-Ztg. 88. 222. 14/2. Budapest.)

JUNG.

Giulio Gori, *Über die Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff zur Extraktion und Bestimmung der wirksamen Prinzipien in Drogen und Medizinalpflanzen*. In Verfolg früherer Arbeiten (vgl. Boll. Chim. Farm. 52. 463; C. 1913. II. 720) gibt Vf. zunächst Angaben über die Löslichkeit der hauptsächlichsten Alkaloide in CCl_4 .

Bei 20° lösen 100 Tle. CCl_4 , 0,258 Kaffein, 0,544 Chinin, 0,220 Strychnin, 2,030 Brucin, 31,942 Cocain, 1,760 Atropin, 0,025 Morphin, 2,940 Kodein, 0,518 Papaverin, 1,040 Narkotin, 0,002 Narcein, während Theobromin unl. ist. — Zur *Best. von Kaffein in Colanußpulver* werden 15 Tle. feingepulverte Colanuß mit 10 Tln. MgO und genügend *W.* zu einem Brei verrieben, dieser getrocknet und gepulvert und das Pulver mit CCl_4 10—12 Std. im Soxhlet extrahiert. Der nach dem Verjagen des CCl_4 verbleibende rote Rückstand wird dreimal mit *W.* ausgekocht, die *Lsg.* filtriert und auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Bei 3 Parallelbest. wurden so 1,61—1,77% Kaffein gefunden, während vergleichende Bestst. mit *Chlf.* 1,60—1,78% ergaben. — Bei der *Best. von Kaffein in grünem Kaffee* wurde die getrocknete Mischung aus Kaffeepulver und MgO vor der Extraktion mit CCl_4 mit *W.* leicht angefeuchtet. Die Extraktion ergab 1,19% Kaffein gegen 1,01% bei der Extraktion mit *Chlf.*

Trennung und Best. von Kaffein und Theobromin in Colafluidextrakt. Die Methode gründet sich auf die Unlöslichkeit von Theobromin in CCl_4 (1 Tl. Theobromin löst sich erst in 4703 Tln. *sd.* CCl_4). 20 g Fluidextrakt werden auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingedampft, mit 15 g MgO zu einem trockenen Pulver verarbeitet und mit CCl_4 12 Std. extrahiert. Beim Abdampfen hinterbleibt Kaffein. Alsdann wird weiter mit *Chlf.* extrahiert, wodurch das Theobromin in *Lsg.* gebracht wird. (Boll. Chim. Farm. 52. 891—95. 31/12. [15/12.] 1913. Siena. Chem.-pharm. u. toxikolog. Inst. d. Univ.) GRIMME.

Clemens Grimme, *Beitrag zur Kenntnis der Gummisorten des Handels, nebst einem Vergleich der Bestimmungsverfahren.* Beschreibung von 34 Gummisorten des Handels. Bei der chemischen Unters. wurden bestimmt *W.*, Asche, Löslichkeit, Aschenalkalität und *N* in der natürlichen Substanz, *SZ.*, Viscosität, Drehung und *Rk.* auf Oxydasen in der 4%*ig.* *Lsg.* Die Arbeitsmethode wird eingehend beschrieben. Die erhaltenen Werte sind in 2 ausführlichen Tabellen zusammengestellt, woraus sich folgende Mittelwerte ziehen lassen: *W.* 11,18—14,31%, Asche 1,11—3,69%, Alkalität der Asche 4,1—8,1 cem $\frac{1}{10}$ -n. *HCl*, resp. 14,97—29,57 mg *HCl* pro 1 g Gummi, *N* 0,070—0,952, resp. 0,44—5,95% Rohprotein ($\text{N} \times 6,25$); ob Eiweißstoffe im Gummi enthalten sind, steht noch nicht fest, jedoch wäre ihr Vorkommen erklärlich, da der Gummi aus lebenden, plasmahaltigen Zellen hervorgegangen ist. Die Löslichkeit betrug 66,04—99,90%, der Gehalt an Unlöslichem 0,10—33,96%, *SZ.* 2,02—12,60 mg *KOH* pro 1 g Gummi, Viscosität der 4%*ig.* *Lsg.* 1,33—2,11 Englergrade, die Oxydasereaktion ergab bei der Ausführung als Zonenreaktion Farbnuancen von sofort Schwarzviolett bis Hellviolett innerhalb 10 Min., nach dem Umschütteln wurden Färbungen von Hellviolett bis tintenartig Schwarz beobachtet. Die *Best.* der Drehung ergab vor der Inversion bei 14 Proben Rechtsdrehung, bei 20 Proben Linksdrehung, nach der Inversion nur noch Rechtsdrehung. Die erhaltenen Werte vor der Inversion schwanken von $[\alpha]_D = +63,45^\circ$ bis $-26,00^\circ$, berechnet auf naturelle Substanz, resp. $+64,40^\circ$ bis $-26,67^\circ$, berechnet auf 1. Substanz, nach der Inversion schwankten die Werte zwischen $+33,13$ und $+75,00^\circ$, resp. $+33,60$ und $+77,45^\circ$.

Der zweite Teil der Arbeit bringt vergleichende Wertbestat. nach den Verff. von BELLIER (Ann. des Falsifications 3. 528; C. 1911. I. 595), ROQUES u. SELLIER (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 218; C. 1911. II. 394) und nach CHAUVIN (Ann. des Falsifications 5. 27; C. 1912. I. 756). Aus den in 2 Tabellen niedergelegten Werten ergibt sich, daß die Verff. von BELLIER und CHAUVIN den Gehalt an wasserfreiem Gummi ergeben, so daß also unter normalen Verhältnissen ein Zuschlag von rund 12% für den mittleren Wassergehalt zu machen ist. Das Verf. von ROQUES und SELLIER ergibt den Gehalt an natürlichem Gummi. Weiter ergibt

sich, daß die Verf. nur bei den besten hellen Gummiarten einwandfreie Werte ergeben, während die dunkleren Sorten Stoffe enthalten, die sich entweder der Fällung entziehen oder auch mit dem Fällungsmittel Verbb. verwickelter Art eingehen, wodurch einerseits erhebliche Minderwerte, andererseits zu hohe Werte gefunden werden. (Pharm. Zentralhalle 55. 237—46. 12/3. Hamburg. Inst. für angewandte Botanik.) GRIMME.

Thomas A. Davidson, *Einige Anomalien bei Zähigkeitsbestimmungen von Firnis*. Bei Zähigkeitsmessungen von Ölfirnissen mit den DOOLITTLEschen Torsionsviscosimeter hat sich ergeben, daß bei einem Ansteigen der Temp. von 60° auf 90° F. die Viscosität zunahm, daß sie aber von 100—150° F. in normaler Weise abnahm. (Chem. News 109. 106—7. 27/2. [2/2.] „Ardlui“, 37. Strathyre Avenue, Norbury S. W.) JUNG.

A. C. Egerton, *Der Wärmetest von Explosivstoffen*. Fortsetzung der Diskussion mit SMART (S. 501). Aus weiteren Versuchsreihen geht hervor, daß die Menge der beim Test reagierenden Gase nicht proportional der Erhitzungszeit zunimmt, sondern daß ihre Konzentration praktisch konstant bleibt. Sieht man von der Annahme ab, daß diese Konstanz auf einer B. von NO und N durch Reduktion beruht, so bleibt nur die Annahme übrig, daß die Explosivstoffe sich wie Verbb. verhalten, die in Abhängigkeit von Temp. und Druck normal dissoziieren. Durch Erhitzen von *Schießbaumwolle* in Sauerstoff- oder Kohlensäureatmosphäre in einem App., der dem von RAMSAY zur Messung geringer Gasmengen angegebenen nachgebildet ist, ließ sich nachweisen, daß die bei der Zers. auftretende Menge des freien N minimal ist. — Neben der reversiblen Dissoziation verläuft jedoch eine durch höhere Temp., Ggw. von Verunreinigungen oder B. von SS. begünstigte, irreversible Zers., die unter den Bedingungen des WILLschen Testes, bei dem sogar eine partielle Zers. des Stickstoffperoxyds erfolgt, vorwiegt. Beide Prozesse, die Dissoziation und die irreversible Zers., verlaufen unabhängig voneinander, so daß das beim Abeltest sich einstellende Gleichgewicht nur annähernd konstant ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 33. 112—16. 16/2. [5/1.*].) HÖHN.

Technische Chemie.

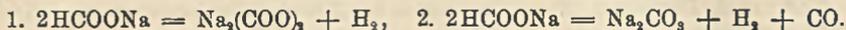
Henry Gall, *Die elektrochemischen Industrien*. Bericht über den gegenwärtigen Stand. (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 21—30. 1/2.) FÖRSTER.

K. Charitschkow, *Sterilisieren des Wassers durch Filtration*. Wasser wird sterilisiert durch Wasserstoffsuperoxydbildung, indem man es durch Bimsstein, Asbest oder andere poröse Stoffe oder auch durch eine Metallbürste horizontal hindurchfließen läßt. Es liegt die Vermutung nahe, daß bei jedem Filtrierprozeß Oxydation stattfindet. (Chem.-Ztg. 38. 222. 14/2.) JUNG.

Gustav Keppeler, *Vergleichende Röstversuche mit Feinkies von verschiedenem Schwefelgehalt*. Bemerkungen zu UHLMANN (vgl. S. 582). (Chem.-Ztg. 38. 318—19. 7/3. Hannover.) BLOCH.

Herre, *Synthetisches Ammoniak nach Serpek*. Beschreibung des Verf. zur Herst. von Aluminiumnitrid und von Ammoniak aus Aluminiumnitrid nach SERPEK und der damit im Zusammenhang stehenden Methoden. (Chem.-Ztg. 38. 317—18. 7/3. u. 341—44. 12/3.) JUNG.

G. Levi und A. Piva, *Über die Zersetzung der Formiate mit besonderer Berücksichtigung der technischen Herstellung von Wasserstoff*. Nach einer eingehenden Literaturübersicht berichten Vff. über ihre Verss. mit der Zers. von Formiaten durch Hitze. Die Zers. wurde in einem näher beschriebenen, elektrisch geheizten App. (siehe Original) in einer N-Atmosphäre ausgeführt. 1. Verss. mit Natriumformiat. Es zers. sich je nach der angewandten Temp. im Sinne nachstehender Gleichungen:



Im ersten Falle liefert das Salz aus 1 g ca. 165 cem H_2 (bei 0° u. 760 mm), im zweiten Falle entstehen ca. 330 cem einer Mischung gleicher Volumina H_2 und CO , und zwar findet unter 300° so gut wie keine Zers. statt. Bei $300\text{--}310^\circ$ beginnt dieselbe, wächst mit der Erhöhung der Temp. und ist bei 550° fast spontan. An Zersetzungsprodukten konnten bei Temp. von $330\text{--}600^\circ$ festgestellt werden: Oxalat, Carbonat, Kohle, CO , H_2 u. CO_2 . Die B. von CO_2 wächst mit der Temp. Je höher letztere, desto mehr CO_2 und Kohle. Die höchsten Ausbeuten an H_2 werden bei $330\text{--}370^\circ$ erhalten, sie nähern sich dem theoretischen Werte. — 2. Verss. mit Calciumformiat. Unter der Einw. von Hitze findet hauptsächlich eine Zers. im Sinne der Gleichung $(\text{HCOO})_2\text{Ca} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2 + \text{CO}$ statt. Die Zers. beginnt bei $400\text{--}410^\circ$ und ist bei 550° sehr stürmisch. Zwischen $400\text{--}600^\circ$ konnten an Prodd. der Zers. CaCO_3 , Kohle, CO_2 , CO , H_2 und CH_4 festgestellt werden. Die Ausbeute an H_2 betrug ca. 25% der Theorie. — 3. Verss. in CO -Atmosphäre. Es ergaben sich folgende Resultate: Aus Na-Formiat bildet sich als Nebenprod. CH_4 , des weiteren entsteht schon bei 360° CO_2 in merklichen Mengen, die Ausbeute an H_2 ist sowohl hier wie mit Ca-Formiat viel geringer. — 4. Beobachtungen und Verss. zur Best. der ungesättigten KW-stoffe in Ggw. von CO mittels Absorptionsmitteln. Als Absorptionsmittel dienen einerseits gesättigtes Bromwasser, andererseits rauchende H_2SO_4 . Das zu untersuchende Gas wurde vorher CO_2 -frei gemacht. In beiden Fällen wurde stets eine geringe Volumverminderung konstatiert, woraus auf das Vorhandensein von ungesättigten KW-stoffen in dem Produkt der Hitzezers. von Formiaten geschlossen werden kann, und zwar war die Volumverminderung um so größer, je mehr CO das Gasgemisch enthielt. — Sämtliche Verss. sind an reichhaltigem Tabellenmaterial erläutert. Dieserhalb muß auf das Original verwiesen werden. (Annali chim. appl. 1. 1—24. 30/1. 1914. [Dezember 1913.] Palermo. Technol.-chem. Inst. d. Ingenieur-schule.) GRIMME.

Oelker, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumnitrat*. Tabellarische Zusammenstellung der Patentliteratur. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 9. 81—83. 1/3. Berlin.) HÖHN.

Nikolaus Czako, *Über Aluminiumnitrid, einen neuen Rohstoff für die Ammoniumsulfatfabrikation*. Beschreibung des Herstellungsverf. von Ammoniumsulfat mit Aluminiumnitrid als Ausgangsmaterial. (Journ. f. Gasbeleuchtung 56. 1300 bis 1303. 27/12. 1913. Budapest.) FÖRSTER.

L. Petrik, *Über bleifreie Glasuren des Handels*. (Forts. von S. 826.) Analyse einer ll. Barytglasur, welche die bleihaltige Glasur ersetzen soll, und Hinweis auf die Bedeutung der Löslichkeit von Glasuren. (Sprechsaal 47. 147—48. 26/2.) BLOCH.

X., *Die Herstellung und der Verbrauch der chemischen Dünger in der Welt*. Kurzer Auszug aus einer Monographie der Auskunftstelle für Landwirtschaft und

Pflanzenkrankheiten des internationalen Ackerbau-Instituts. Diese Publikation wird durch halbjährliche Übersichten über die Herst., den Verbrauch und Handel der chemischen Düngemittel fortgeführt. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 17. 55—57. 15/2.) DÜSTERBEHN.

Antoine de Saporta, *Die Anwendung der schwefligen Säure in der Oenologie und Weinbereitung*. Zusammenfassender Bericht über den Einfluß der schwefligen S. auf Moste, Weine und Hefen in Hinsicht auf ihre praktische Verwendung. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 17. 61—66. 1/3. Montpellier.) BLOCH.

J. L. Strevens, *Die Viscosität von Ölen*. Es wird zunächst hervorgehoben, daß, von einem rein mechanischen Standpunkte aus betrachtet, die Schmierfähigkeit eines Öles allein von seiner Viscosität abhängt, und daß unter gleichen äußeren Umständen Öle von gleicher Viscosität bei gleicher Temp. auch einen gleichen Reibungskoeffizienten besitzen, selbst wenn sie hinsichtlich ihrer Konstitution und sonstigen physikalischen Eigenschaften Unterschiede aufweisen. Vf. stellt dann zunächst einige Irrtümer seiner früheren Arbeit (DUNSTAN und STREVENs, *Journ. Soc. Chem. Ind.* 31. 1063; C. 1913. I. 340) richtig, die auf eine von den Vff. nicht zu vermeidende unrichtige Aufstellung der Viscositätskurve für *Phenol* zurückzuführen sind, wie eine spätere Arbeit von DUNSTAN u. THOLE (*Journ. Chem. Soc. London* 103. 1108; C. 1913. II. 1100) ergeben hatte. Nach kurzer Besprechung des Einflusses der chemischen Zus. auf die Viscosität, sowie einiger Abweichungen seiner Bestst. gegenüber HIGGINS (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 32. 568; C. 1913. II. 720) gibt Vf. die Ergebnisse seiner Unterss. über die absolute Viscosität von Schmierölen bei verschiedenen Temp., und zwar sowohl von Mineralschmierölen, wie auch von pflanzlichen und tierischen Schmierölen. Die Werte sind im Einzelnen im Originale einzusehen. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* 33. 109—11. 16/2. [5/1.*]) RÜHLE.

W. Kind, *Der Ersatz der Chlorbleiche durch die Sauerstoffbleiche*. Vf. warnt vor einer zu optimistischen Beurteilung der Wrkg. von Peroxyd- bzw. Perborat-lsgg. im Vergleich mit Chlor- und Rasenbleiche. (*Färber-Ztg.* 25. 93—95. 1/3.) HÖHN.

Erich Müller, *Berlinerblau und Turnbullsblau*. Gegenüber WORINGER (*Chem.-Ztg.* 36. 78; C. 1912. I. 897) und besonders EIBNER und GERSTACKER (*Chem.-Ztg.* 37. 137. 178. 195; C. 1913. I. 1241) verweist Vf. auf seine Arbeiten (vgl. *Journ. f. prakt. Ch.* [2] 84. 353; C. 1911. II. 1522), worin nachgewiesen wird, daß man weder von einem *Berlinerblau*, noch von einem *Turnbullsblau* schlechthin als von Körpern konstanter Zus. reden kann, sondern daß es sich hier um eine mit dem Mischungsverhältnis sich kontinuierlich ändernde Reihe der verschiedenartigst zusammengesetzten Ndd. handelt. Die Frage, ob Berlinerblau und Turnbullsblau identisch sind, beantwortet sich dahin, daß annähernd gleich zusammengesetzte Ndd. erhalten werden, wenn FeCl_3 und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ einerseits und FeCl_3 und $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ andererseits in äquimolekularen Mengen zur Einw. gelangen, andernfalls sind sie immer verschieden. — Näher geht Vf. auf die wiederholten Verss., die Konstitution der komplexen Eisencyanide durch Reduktion, Einw. von Alkalien etc. festzustellen, ein, die sämtlich nicht stichhaltig sind. HOFMANNs Verss. lassen ebensowohl die Deutung zu, daß Berlinerblau ein Ferricyanid ist, wie die von WORINGER, daß es ein Ferrocyanid, und die von EIBNER und GERSTACKER, daß Turnbullsblau ein Ferrocyanid ist; dies rührt daher, daß zwischen Ferriion und Ferrocyanion die Möglichkeit der Umwandlung in Ferroion und Ferrocyanion und umgekehrt besteht, und daß sich über deren Stattfinden oder Nichtstattfinden nichts aussagen läßt, solange die Löslichkeitsprodd. der in Betracht kommenden Kationen

und Anionen nicht bekannt sind. Nicht haltbar ist es jedenfalls, das eine Blau als Ferrocyanid, das andere als Ferricyanid anzusprechen, u. falsch ist die Annahme, daß das unl. Turnbullsblau durch intramolekulare Umlagerung in das unl. Berlinerblau übergeht. — Verss. über die Lichtbeständigkeit der löslichen Blaus ergaben im Gegensatz zu denen von EIBNER und GERSTACKER völlig gleiche, gute Echtheit; auch die Nuancen der Aufstriche waren identisch. (Chem.-Ztg. 38. 281—82. 28/2. 328—30. 10/3. 1914. [30/8. 1913.] Dresden.) HÖHN.

F. Leprince-Ringuet, *Versuche über die Absorption der Gase durch die Kohle*. Die Verss. wurden unternommen, um zu erfahren, ob die Steinkohlengase durch die Kohle in einem Maße absorbiert werden können, welches fähig ist, Aufschluß über ihre normale oder augenblickliche Entw. in den Steinkohlengruben zu geben. Untersucht wurden Methan, CO_2 , O, Luft und natürliche schlagende Wetter. Die Resultate stimmen in ihrem ganzen Verlauf, obgleich die Absorption eine weit geringere ist, mit den von JOULIN und anderen Forschern bei der Holzkohle erhaltenen überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 573—76. [23/2.*].) DÜSTERB.

Otto Mertens, *Rostfreie Zündsätze*. Zündhütchen mit KClO_3 enthaltenden Zündsätzen bewirken nach dem Schuß ein starkes Rosten der Laufseele von Feuerwaffen, hauptsächlich infolge B. von SS. in den Explosionsgasen. Bei Verwendung von Bariumnitrat als Sauerstoffträger tritt dieser Übelstand nicht auf; zur Vermeidung einer Zers. des Knallquecksilbers beim Lagern ist dabei jedoch Zusatz säurebindender Stoffe notwendig. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 9. 70—71. 15/2. Düsseldorf.) HÖHN.

Patente.

Kl. 12g. Nr. 272386 vom 2/9. 1913. [28/3. 1914].

Leopold Sarason, Berlin-Westend, *Verfahren zur Herstellung von kolloidal löslichen Stoffen*, gekennzeichnet durch Gewinnung der betreffenden Hydrosole unter Benutzung von *Nucleinsäurelsg.* als Schutzkolloid. Die nach bekannter Arbeitsweise in Ggw. von Nucleinsäurelsgg. hergestellten Hydrosole sind sehr stabil und zeigen den Vorteil, daß das Schutzkolloid weder verdickend wirkt, noch bei Einführung in das Körpergewebe, bzw. ins Blut — gleich den Proteinen — unerwünschte Nebenerscheinungen hervorrufen kann. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herst. von kolloidalem Silber u. von kolloidalem *Mangandioxyd*.

Kl. 12i. Nr. 271926 vom 31/7. 1912. [23/3. 1914].

E. Hartmann (vorm. E. Hartmann & F. Benker), G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Befestigung der an wagerechten Stangen o. dgl. hängenden Bleitafeln von Schwefelsäurekammern o. dgl. unter Vermeidung eines besondern Kammergerüstes*, dadurch gekennzeichnet, daß die Bleiwände mittels Zugstangen o. dgl. an der Kammergebäudekonstruktion unabhängig von der Form u. der Ggw. eines Daches angehängt sind.

Kl. 12i. Nr. 272077 vom 5/9. 1911. [23/3. 1914].

Saccharinfabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen, *Verfahren zur Darstellung von festen, an der Luft nicht zerfließlichen, mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd liefernden Salzgemischen*, dadurch gekennzeichnet, daß

man *Natriumperborat* mit fl. konz. anorganischen SS., z. B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure, in der Kälte mischt u. die erhaltene zähe M. an der Luft oder im Vakuum trocknet. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, vor dem Zusatz der SS. dem Natriumperborat calcinierte Soda oder entwässertes phosphorsaures Natrium zuzusetzen, da die Prodd. dann leichter zu einem Pulver trocknen. Das mit sirupöser Phosphorsäure dargestellte Präparat enthält etwa 10,2% aktiven Sauerstoff, entsprechend 21,7% Wasserstoffsperoxyd, das mit konz. Schwefelsäure 6,8% Sauerstoff, entsprechend 14,62% Wasserstoffsperoxyd.

Kl. 12i. Nr. 272086 vom 26/3. 1913. [23/3. 1914].

Société l'Air Liquide, Paris, *Verfahren zur Herstellung von reinem Wasserstoff durch teilweise Verflüssigung von Wassergas oder ähnlichen Gasgemischen*. Das abgeschiedene Kohlenoxyd wird fast ganz zur Erzeugung von *Wasserstoff* auf chemischem Wege benutzt und der dabei erhaltene Wasserstoff einer weiteren, der Verflüssigung zu unterwerfenden Wassergasmenge zugefügt und zusammen mit ihr verarbeitet.

Kl. 12i. Nr. 272130 vom 24/10. 1912. [24/3. 1914].

August Gasser, Wiesbaden, *Verfahren zur Reinigung der Abfallschwefelsäure der Benzolfabrikation*, dadurch gekennzeichnet, daß Warmluft in feiner Verteilung unter Druck in die S. eingetrieben wird. Die Warmluft bringt die Schwefelsäure unter gleichzeitiger Erwärmung in heftige Wallungen. Die Verunreinigungen werden dadurch zum Zusammenballen veranlaßt und können an der Oberfläche abgeschöpft werden.

Kl. 12n. Nr. 272182 vom 2/2. 1913. [25/3. 1914].

Franz Cochlovius, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Gewinnung von Schwermetalloxyden und -hydroxyden, die praktisch frei von basischen Salzen sind*. Das basische Chlorid oder auch die ursprüngliche Salzlsg. wird mit einer gewissen Menge von gebranntem Kalk und W. im Autoklaven, z. B. bis 10 Atmosphären Druck erreicht sind, erhitzt. Hierbei findet eine Umsetzung des basischen Chlorids mit dem gelöschten Kalk statt, und es resultiert z. B. bei Kupfer ein Kupferoxydnd. und Calciumchloridslg. Es zeigte sich, daß auf diese Weise ein Kupferoxyd erhalten wird, das nur noch Spuren von Chlor enthält. Ein entsprechendes Zinkoxychlorid enthielt nach der Behandlung im Autoklaven nur noch 0,7% Chlor, ein Gemisch von Kupfer- und Zinkoxychlorid nur noch 0,4% Chlor. Diese Chlorgehalte sind so klein, daß eine Herst. von Metall ohne große Schwierigkeiten durchgeführt werden kann. Eine noch weitergehende Entchlorung wird bei Verwendung größerer Wassermengen erreicht.

Kl. 12o. Nr. 271790 vom 18/2. 1913. [18/3. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrachinon- α -nitrilen*. Es werden α -Halogenanthrachinone mit *Kupfercyanür* in Ggw. von indifferenten Lösungsmitteln erhitzt. Mit Cyankalium gelingt eine ähnliche Umsetzung nicht. — Aus *1-Chloranthrachinon* wird durch Erhitzen mit Kupfercyanür u. Pyridin auf 150° *Anthrachinon-1-nitril* erhalten, braune Krystalle (aus Chlorbenzol), F. 247°, gibt eine blaue Küpe. — *1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon* liefert beim Erhitzen mit Kupfercyanür und Pyridin am Rückflußkühler *2-Amino-3-bromanthrachinon-1-nitril*, gelbliche Nadeln (aus Chlorbenzol), F. 297—300°; die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rotorange und wird beim Erwärmen rot. Gießt man die schwefelsaure Lsg. des Nitrils in W., so fällt die *2-Amino-3-bromanthrachinon-1-carbonsäure* in gelben Flocken aus. — *2-Oxy-3-brom-*

anthrachinon-1-nitril wird aus *1,3-Dibrom-2-oxyanthrachinon* erhalten; das Nitril gibt ein rotes, in Pyridin wl. Pyridinsalz. Aus der Lsg. in verd. Natronlauge erhält man das Nitril durch Ausfällen mit Salzsäure in weißlichen Flocken. Die Küpe ist blau bis rötlichblau. Durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällern mit W. erhält man die *2-Oxy-3-bromanthrachinon-1-carbonsäure*.

Kl. 12o. Nr. 271820 vom 20/6. 1911. [18/3. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung quecksilberhaltiger Seifen*. Es wurde gefunden, daß man zu quecksilberhaltigen *Fettsäuren*, welche das Quecksilber an Kohlenstoff gebunden enthalten, gelangen kann, wenn man auf Fettsäuren der Ölsäurereihe *Mercuriacetat* in alkoh. Lsg. zur Einw. bringt. Es findet bei dieser Rk. eine Anlagerung an die doppelte Bindung der Fettsäuren in der Weise statt, daß unter Abspaltung von Essigsäure an das eine C-Atom der Rest-Hg-O-CO-CH₃, und an das andere C-Atom der doppelten Bindung die Gruppe O-R (R = Alkyl) angelagert wird. Die eintretende Alkyl-oxygruppe ist abhängig von dem angewandten Alkohol. Der am Hg-Atom sitzende Essigsäurerest kann durch andere Säurereste ersetzt werden, z. B. Cl, Br, J, wenn man das aus der ungesättigten Fettsäure erhaltene quecksilberhaltige Additionsprod. mit einer wss. Lsg. von NaCl, NaBr oder NaJ verrührt; dieser Austausch bringt in den technischen Eigenschaften des Prod. keine Änderung mit sich, fördert jedoch die klare Löslichkeit der bei der Behandlung des Prod. mit Alkali erhältlichen Seife. Die entstehenden Alkyl-oxyquecksilberfettsäuren lassen sich durch Neutralisieren mit Kali- oder Natronlauge in *Seifen* überführen, die das Quecksilber in nicht ionisierbarer Form enthalten und sich durch starke Desinfektionskraft auszeichnen. — Die quecksilberhaltige Seife aus *Ölsäure* bildet eine gelbliche, hornartige M., l. in W. mit alkal. Rk. — Das aus *Erucasäure* dargestellte methoxyquecksilberchloridbehensaure Natrium bildet trocken eine harte, leicht pulverisierbare M.

Kl. 12o. Nr. 271985 vom 6/7. 1912. [23/3. 1914].

Karl Wimmer, Bremen, *Verfahren zur Darstellung von Säureestern aus wasserstoffärmeren Estern*. Es wurde gefunden, daß Spaltungen der Ester vermieden werden können, wenn man dem zu reduzierenden Körper oder dem Katalysator wasserbindende Substanzen, wie z. B. geglühtes Natriumsulfat, Magnesiumsulfat usw., vor oder während des Prozesses zusetzt. Als solche Körper kommen alle diejenigen in Betracht, welche die Fähigkeit haben, W. aufzunehmen und zu binden, sofern sie nicht Katalysatorgifte sind. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Hydrierung von *Cottonöl*, *Erdnußöl*. Ferner ist die Darst. von *Propylacetat* aus *Allylacetat* und diejenige von *m-Aminobenzoesäureäthylester* aus *m-Nitrobenzoesäureäthylester* angeführt.

Kl. 12o. Nr. 272035 vom 14/5. 1912. [23/3. 1914].

Heinrich Bart, Bad Dürkheim, *Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen organischen Arsenverbindungen*. Es wurde gefunden, daß Aldehyde, welche mindestens eine Sulfogruppe an einem der Kohlenstoffatome des betreffenden Moleküls gebunden enthalten, mit in W. wl. Derivaten des Arsenobenzols und des Phenylarsins, welche außer Aminogruppen gegebenenfalls noch andere Substituenten, wie z. B. OH usw., enthalten, sich zu Verbb. vereinigen, welche z. B. in Form ihrer Alkalisalze in W. ll. sind. Diese Kondensationsprodd. haben vor den Kondensationsprodd. des Aminoarsenobenzols mit Formaldehyd und Bisulfit bezugsweise Formaldehydsulfoxylat den Vorzug, daß sie gegen Luftoxydation widerstandsfähiger sind. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Verbb. aus *Benzaldehydsulfosäure*

mit 4,4'-Dioxy-3,3'-diaminoarsenobenzol, mit 4-Oxy-3-aminophenylarsin, mit 2,2'-Dioxy-5,5'-diaminoarsenobenzol und mit Diaminoarsenobenzol.

Kl. 12o. Nr. 272036 vom 23/4. 1913. [23/3. 1914].

Joseph Ederer, München, *Verfahren zur Darstellung eines Gemisches von Salzen niederer Fettsäuren*, darin bestehend, daß man Holz in zerkleinertem Zustande mit Kalkwasser oder anderen alkal. Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. oder zur Beschleunigung der Extraktion bei mäßiger Erwärmung und unter gewöhnlichem Druck, somit unter Vermeidung der Zerstörung des Rohmaterials, mit Hilfe einer Diffusionsbatterie bis zur Sättigung der Lsg. mit Salzen niederer Fettsäuren auslaugt und hierauf die Lsg. abdampft. Die Ausbeuten an niederen Fettsäuren, welche nach diesem Verf. erzielt werden können, schwanken bei Fichtenholz zwischen 1 u. 2%, bei Buchenholz zwischen 5 und 6% des Gewichtes von lufttrockenem Holz. Das Gemisch der SS. enthält der Hauptsache nach *Essigsäure*, 1—3%, *Ameisensäure* u. Spuren von *Buttersäure*.

Kl. 12o. Nr. 272121 vom 20/12. 1911. [24/3. 1914].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern*, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellulose oder ihr nahestehende Stoffe mit organischen Säureanhydriden in Ggw. von esterschwefelsauren Salzen acidyliert. Man kann sowohl in Chlf. l. u. in Aceton unl. Acidylcellulosen als auch in Aceton l. Acetylcellulosen je nach der Stärke der Wrkg. erhalten. Je schwächer die Base in dem Katalysator ist, desto stärker ist dabei ihre Wrkg. Der verschiedenen starken Wrkg. der alkylschwefelsauren Salze entsprechend kann die Menge der Katalysatoren, die Temp. und Erhitzungszeit bei der Acidylierung auch für die acetone-löslichen Prodd. abgeändert werden. — Durch Erhitzen von *Cellulose* mit *Essigsäureanhydrid*, *Eg.* und *äthylschwefelsaurem Natrium* auf 100° erhält man eine haltbare viscose Lsg. von *Acetylcellulose*.

Kl. 12o. Nr. 272338 vom 15/2. 1913. [27/3. 1914].

Hermann Weyland, Jena, *Verfahren zur Darstellung einer siliciumhaltigen Verbindung*. Es wurde gefunden, daß durch Erhitzen von *Siliciumtetrachlorid* mit *Harnstoff* eine Verb. entsteht, welche Silicium enthält und die Eigenschaft einer schwachen S. zeigt. Sie bildet mit Natronlauge ein in W. l. Natriumsalz, aus welchem durch Kohlensäure die freie Verb. abgeschieden wird. Die Verb. ist wertvoll für medizinische Zwecke.

Kl. 12o. Nr. 272339 vom 12/6. 1913. [28/3. 1914].

(Die Priorität der Anmeldung in Österreich vom 28/6. 1912 ist beansprucht.)

Leon Lilienfeld, Wien, *Verfahren zur Darstellung von Diäthylsulfat*. Es gelingt, *Diäthylsulfat* mit von der Theorie nicht weit entfernten Ausbeuten technisch darzustellen, wenn man *äthylschwefelsaures Natrium* für sich oder im Gemisch mit einem geeigneten Verdünnungsmittel, z. B. trockenem Natriumsulfat, im Vakuum destilliert.

Kl. 12o. Nr. 272340 vom 26/3. 1912. [28/3. 1914].

Naamlooze Vennootschap „Ant. Jurgens' Vereenigde Fabrieken“, Oss, Holland, *Verfahren zur Reduktion organischer Verbindungen mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium* als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, daß das Palladium in metallisch zusammenhängender Form, z. B. als Schnitzel oder als zusammenhängender Überzug auf Körpern aus anderen Stoffen, verwendet wird. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Hydrierung von *Baumwollsaatöl* und erwähnt die Reduktion von *Nitrobenzol*.

Kl. 12 q. Nr. 272291 vom 21/3. 1913. [26/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 269661; C. 1914. I. 592.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von salzartigen Doppelverbindungen aus Kantharidyläthylendiamin*, darin bestehend, daß man an Stelle von Goldsalzen andere Schwermetallsalze auf das Kondensationsprod. aus Kantharidin und Äthylendiamin einwirken läßt. Die neuen Verb. dienen zur Bekämpfung bakterieller und carcinomatöser Erkrankungen. *Kantharidyläthylendiaminquicksilbercyanid*, $C_{10}H_{12}O_8 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot Hg(CN)_2$, aus Kantharidyläthylendiamin in W. und Quecksilbercyanid, Krystalle aus W., F. 160—163°, l. in W. — *Kantharidyläthylendiaminsilbercyanid*, $C_{10}H_{12}O_8 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCN, AgCN, H_2O$, aus Kaliumsilbercyanid in W. und Kantharidyläthylendiaminchlorhydrat, weißer Nd., F. 187—190°, sl. in W. — *Kantharidyläthylendiaminstannochlorid*, $3(C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot HCl) \cdot SnCl_2$, aus Zinnchlorür in absol. A. und Kantharidyläthylendiaminchlorhydrat, weißer Nd., F. 195—200°, sl. in W. — *Kantharidyläthylendiamincuprocyanid*, $3(C_{10}H_{12}O_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCN)CuCN$, aus Kaliumcuprocyanid in W. und Kantharidyläthylendiaminchlorhydrat, F. 147—150°, sl. in W.

Kl. 12 q. Nr. 272292 vom 1/11. 1912. [27/3. 1914].

Chemische Fabriken vorm. Weiler-ter Meer, Uerdingen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 4,4'-Diaminodibenzylsulfid und dessen Derivaten*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man zu Diaminodibenzylsulfiden und deren Derivaten gelangen kann, wenn man auf aromatische Amine mit freier p-Stellung, wie z. B. Anilin, o-Toluidin, o-Chloranilin, m-Phenylendiamin oder α -Naphthylamin, Formaldehyd und Alkalithiosulfat in Ggw. von SS. einwirken läßt. *Diaminodibenzylsulfid*, S: $(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, beim Erhitzen einer Lsg. von Natriumthiosulfat, Formaldehyd und HCl in W. mit Anilinsalzlsg., glänzende Blättchen aus A., F. 103 bis 104°, ll. in A., Toluol, Aceton, Essigester. — *Diacetylderivat*, Krystalle aus Essigester, F. 188—190°. — *Diäthylaminodibenzylsulfid*, S: $[CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH(C_2H_5)]_2$, F. 52,5°, Chlorhydrat, F. 218—220°. Aus o-Toluidin erhält man eine Verb. S: $[CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2]_2$, Krystalle aus A. oder Bzl., F. 142—145°. — *Diaminodichlorbenzylsulfid*, S: $(CH_2C_6H_3Cl \cdot NH_2)_2$, aus o-Chloranilin und Formaldehydthioschwefelsäure, F. 125 bis 127°.

Kl. 15 i. Nr. 271898 vom 27/5. 1913. [21/3. 1914].

(Die Priorität der amerikanischen Anmeldung vom 27/5. 1912 ist beansprucht.)

Glenn S. Williamson, New York, *Aus absorbierendem Material und Phenolformaldehydkondensationsprodukten bestehende Masse für Stereotypie- und ähnliche Matrizen*, gekennzeichnet durch eine Imprägnierung mit strukturlosen, anorganischen Stoffen, die im festen Zustande in Ggw. von geschmolzenem Lettern- oder Gießmetall beständig sind, namentlich Silicaten und Aluminaten.

Kl. 16. Nr. 272133 vom 4/7. 1912. [24/3. 1914].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, und Anton Messerschmitt, Stolberg, Rhld., *Verfahren zur Herstellung eines kali- und stickstoffhaltigen Düngemittels aus natürlichen kalihaltigen Gesteinen*. Das durch Glühen des Gesteins mit Kalkstein, bzw. Kalk erhaltene Glühprodukt wird mit einer den vorhandenen Alkalien mindestens äquivalenten Menge von Calciumnitrat (zweckmäßig in wss. Lsg.) versetzt.

Kl. 21 b. Nr. 271536 vom 26/4. 1911. [12/3. 1914].

Edward Sokal, Chicago, *Elektrischer Sammler* mit hohlen, ineinanderliegenden, unten geschlossenen und durch Diaphragmen getrennten Elektroden, durch welche der Elektrolyt hindurchgedrückt wird. Die Elektroden sind oben durch isolierende,

nicht poröse Zwischenlagen miteinander verbunden und gegeneinander abgedichtet, so daß der Elektrolyt, auf den im Hohlraum der innersten Elektrode ein Druck ausgeübt wird, die Wände der äußeren Elektroden durchquert, ohne einen Druck auf den Behälter des Sammlers auszuüben.

Kl. 21r. Nr. 272347 vom 8/3. 1913. [28/3. 1914].

Dick, Kerr & Co. Limited, London, *Bindemittel für die Herstellung von Wolframfäden für elektrische Glühlampen*. Das Wolframpulver wird mit einer kleinen Menge Natriumsilicatlg. in dicker gelatinöser oder viscoser Form benutzt.

Kl. 21h. Nr. 271842 vom 4/4. 1912. [19/3. 1914].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Schmelzen von Metallen mit sehr hohem Schmelzpunkt, z. B. Wolfram, bei welchem das zu schmelzende Metall den einen Pol eines Lichtbogens bildet*. Das Schmelzen geschieht in einem oben offenen Tiegel, der mit Pulver des nämlichen Metalles wie das zu schmelzende ausgekleidet ist und in den das Schmelzgut z. B. in Pulver- oder Stückform gebracht wird, wobei ein indifferentes Gas so in den Tiegel geleitet wird, daß es das zu schmelzende Metall umhüllt.

Kl. 22b. Nr. 271902 vom 24/7. 1912. [20/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 248998; C. 1912. II. 303.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Darstellung von Wolfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man Ammoniak oder aliphatische Amine auf Sulfosäuren von Pyridazon-4-halogenanthronderivaten einwirken läßt, oder daß man Arylsulfonylverb. der genannten Basen mit unsulfierten Pyridazon-4-halogenanthronderivaten umsetzt, den Acetylrest اسپaltet und die Farbstoffe nötigenfalls sulfiert. — Aus *Phenylpyridazon-4-chloranthron* erhält man beim Erhitzen mit Toluolsulfamid, Kaliumcarbonat und Kupferpulver in Nitrobenzol *Phenylpyridazon-4-toluolsulfaminoanthron*, das beim Erhitzen mit H_2SO_4 *Phenylpyridazon-4-aminoanthrachinon*, gelbe, verfilzte Nadeln aus 1,2-Dichlorbenzol, F. ca. 320°, swl. in organischen Fll., liefert. Die Sulfosäure färbt Wolle grüngelb. Den gleichen Farbstoff erhält man, wenn man das aus 1-Chloranthrachinon-4-carbonsäure und Phenylhydrazinsulfosäure erhaltliche *Sulfophenylpyridazon-4-chloranthron* mit verd. NH_3 bei Ggw. von Kupfer unter Druck erhitzt.

Kl. 22b. Nr. 272297 vom 7/2. 1913. [26/3. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Acridonen und Thioxanthonen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man o,o'-Dihalogenanthrachinonylarylketone mit Sulfamiden, bezw. mit Sulfiden oder Sulhydraten oder analogen Verb. behandelt, zweckmäßig unter Mitverwendung von Verdünnungsmitteln, Katalysatoren und säurebindenden Stoffen. *1-Chloranthrachinonyl-2-(o,p)-dichlorphenylketon*, erhalten durch Kondensation von *1-Chloranthrachinon-2-carbonsäurechlorid* und *m-Dichlorbenzol* mittels Aluminiumchlorid, liefert beim Erhitzen mit p-Toluolsulfamid, Natriumacetat und Kupferoxyd in Nitrobenzol das *4-Chlor-2,1-anthrachinonacridon*, beim Erhitzen mit Schwefelnatrium in verd. A. *4'-Chlor-2,1-anthrachinonthioxanthon*, orangegelbe Nadelchen, unl. in W., verd. SS., Alkalien, swl. in A., Ä., Aceton, Eg., zl. in sd. Nitrobenzol, Trichlorbenzol, Anilin, die Lsg. in H_2SO_4 ist gelbrot, es färbt Baumwolle aus der Küpe orange.

Kl. 22b. Nr. 272298 vom 2/4. 1911. [26/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 255591; C. 1913. I. 480.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh.,

Verfahren zur Darstellung von küpenfärbenden Dianthrachinonsulfiden, darin bestehend, daß man an Stelle des β -Chloranthrachinons andere Halogenanthrachinone oder Derivate derselben mit Xanthogenaten oder Thiokohensäurederivaten behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Herstellung von Farbstoffen an α -Chloranthrachinon, 1-Benzoylamino-6-chloranthrachinon, 1-Chlor-5-benzoylaminoanthrachinon.

Kl. 22b. Nr. 272299 vom 13/8. 1912. [27/3. 1914].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Cöln a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von 2-Nitrochinizarin*, darin bestehend, daß man Chinizarin in indifferenten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln mit Salpetersäure behandelt. 2-Nitrochinizarin krystallisiert in langen, granatroten Nadeln aus Nitrobenzol und Eg, die Lsg. in verd. Natronlauge ist blau bis grünblau, verändert sich langsam beim Stehen, sehr rasch beim Erwärmen. Die Lsg. in H_2SO_4 ist kirschrot, auf Zusatz von Borsäure wird die Lsg. blaurot. Die Ausführungen auf mit Tonerde gebeizter Wolle sind bordeauxrot bis braun, auf mit chromgebeizter Wolle braunviolett bis braun.

Kl. 22a. Nr. 271947 vom 5/6. 1913. [21/3. 1914].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von geschwefelten Produkten der Anthrachinonreihe*. Es wurde gefunden, daß durch Einw. von Schwefelungsmitteln, wie z. B. Schwefelchlorür oder Auflösungen von Schwefel in Schwefelchlorür, auf diejenigen Anthrachinonimide, welche mindestens in den beiden Orthostellungen, welche bei der B. des Parathiazinringes in Betracht kommen, nicht substituiert sind, geschwefelte Prodd. der Anthrachinonreihe entstehen, welche als Parathiazinabkömmlinge des Anthrachinons anzusprechen sind. Diese Körper haben zum Teil die Eigenschaften von Küpenfarbstoffen oder sollen als Ausgangskörper zur Darst. neuer Farbstoffe dienen. Geht man von dem α -Anilidoanthrachinon aus, so gelangt man zu Prodd., welche die Eigenschaften von Küpenfarbstoffen haben. Es liegen hier wahrscheinlich Benzoparathiazinanthrachinonderivate vor, deren Schwefelgehalt je nach den Versuchsbedingungen wechselt. Für die Annahme der Parathiazinringbildung spricht die Beobachtung, daß das in β -Stellung zum Anilidrest substituierte α -Anilido- β -methylanthrachinon ein Prod. liefert, dessen Verhalten von demjenigen des geschwefelten α -Anilidoanthrachinons gänzlich abweicht und keine Küpenfarbstoffeigenschaften besitzt. Die aus α -Anilidoanthrachinon mit Schwefelchlorür oder Auflösungen von Schwefel in Schwefelchlorür unter Anwendung verschiedener Mengenverhältnisse, Temp., Einwirkungs-dauer und Lösungsmittel gewonnenen Körper färben Baumwolle aus alkal. Hydrosulfatküpe bei niedriger Temp. graublau, grauviolett bis fliederfarbig, bläulichgrau bis grau grün. Bei höherer Temp. dagegen und längerem Küpen, zumal unter erneutem Hydrosulfatzusatz, tritt eine weitergehende Reduktion ein, und der Geruch nach mercaptanartigen Verbb. ist deutlich wahrnehmbar, während die Baumwolle alsdann braun, rotbraun bis gelblichbraun angefärbt wird. — Die vorliegenden Prodd. färben auch in schwefelalkal. Lsg. Baumwolle an und werden selbst durch anhaltendes Kochen in schwefelalkal. Lsg. nicht zerlegt. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von α -Anilidoanthrachinon, 1,5-Dianilidoanthrachinon, *p*-Toluididoanthrachinon, *m*-Xylidido- α -anthrachinon, *o*-Anisidido- α -anthrachinon und von β -Naphthyl- α -aminoanthrachinon.

Kl. 22a. Nr. 272223 vom 20/7. 1911. [25/3. 1914].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von feinverteiltem Indigo aus Indigosulfat*. Es wurde gefunden, daß

man einen *Indigo* von äußerst feiner kolloidähnlicher Beschaffenheit erhalten kann, wenn nicht von dem in der Patentschrift 121450 erwähnten grünlichschwarzbraunen Sulfat der Zus.: $C_{10}H_{16}N_2O_2 + 2H_2SO_4$, sondern von einem anderen, in Schwefelsäure sich zunächst bildenden dicklichen *Indigosulfat* anderer Beschaffenheit oder auch anderer Zus. ausgeht. Rührt man nämlich *Indigo* rasch in Schwefelsäure von 60° Bé. ein, welche zweckmäßig abgekühlt ist, und von der man so viel anwendet, daß die M. noch rührbar ist, also z. B. die 7-fache Menge, so erhält man zunächst ein äußerst dickliches Magma, aus dem sich durch Zufügung von Eis der *Indigo* in der angegebenen Form abscheiden läßt; eine Probe des Magmas, zwischen Objekt- und Deckglas gebracht, zeigt in dünner Schicht eine kornblumenblaue Farbe und ergibt ein fast homogenes blaues Bild; u. Mk. zeigen sich nur sehr feine blaue Gebilde, die einen amorphen Charakter aufweisen. — Die B. des den feinverteilten kolloidähnlichen *Indigo* liefernden Sulfats, sowie die Zers. desselben wird durch den Zusatz von organischen oder anorganischen Zusatzmitteln, z. B. Sulfosäuren, Ton, Natriumsulfat, Kieselsäurehydrat, erleichtert.

Kl. 22r. Nr. 271901 vom 28/2. 1913. [20/3. 1914].

Karl Bosch, Stuttgart, *Verfahren zur Befreiung des aus Kohlenwasserstoffen oder Gemischen solcher durch Spaltung gewonnenen Rußes von gasförmigen Beimengungen*. Der im Spaltbehälter erzeugte flockige Ruß wird dadurch in sehr rasche Schleuderbewegung versetzt, daß er heizbaren Rohren zugeführt wird, die mit einem Ventilator in Verbindung stehen, dessen Schleuderrad den Ruß in schleudernde Bewegung versetzt, worauf der dadurch gepulverte u. gereinigte Ruß einem Sammelbehälter zugeführt wird, wobei die Saug- u. die Druckleitung ebenfalls erhitzt werden können.

Kl. 22h. Nr. 272189 vom 2/4. 1913. [25/3. 1914].

Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Aktiengesellschaft, Bochum, *Verfahren zur Herstellung von Pech*, dadurch gekennzeichnet, daß man *Teer* mit Abfallsäure erhitzt. Die Bindefähigkeit des erhaltenen Pechs ist größer als diejenige des mit reiner Schwefelsäure hergestellten Pechs.

Kl. 22h. Nr. 272391 vom 12/9. 1912. [28/3. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Nitrocelluloselacke*. Es hat sich gezeigt, daß die Lsgg. von *Nitrocellulose* in *Cyclohexanon* und seinen Homologen sich vorzüglich für Lackzwecke eignen, indem das Lösungsmittel sehr leicht verdunstet, und ein festhaftendes, durchsichtiges Häutchen von *Nitrocellulose* zurückbleibt. Man kann auch Lsgg. verwenden, welche unter Zusatz von KW-Stoffen, wie Bzl., Bzn. usw., hergestellt sind.

Kl. 26b. Nr. 272092 vom 29/9. 1912. [23/3. 1914].

Champy Frères, Antwerpen, *Verfahren zur Aufspeicherung von Acetylen in Behältern mit Aceton und Holzkohle*. Es wird als Holzkohle ein Material verwendet, welches durch Verkokung feinen und gleichmäßig zerteilten Holzes mittels bis zu einer bestimmten Temp. überhitzten Wasserdampfes gewonnen wird.

Kl. 26a. Nr. 272094 vom 19/3. 1912. [23/3. 1914].

Carl Åke Bergh, Värtan b. Stockholm, *Verfahren zur Reinigung des Steinkohlengases von Schwefelwasserstoff und Cyan unter Benutzung von eisenchlorürhaltigen Zinklösungen*, mit einem Zusatz eines unl. oder swl. Neutralisationsmittels für die entstehende freie S., vorzugsweise Calciumcarbonat, als Absorptionsmittel für die Verunreinigungen. Das Neutralisationsmittel wird in einer dem Gesamt-

gehalt an Schwefelwasserstoff u. Cyan entsprechenden Menge entweder allmählich oder auf einmal zugesetzt, so daß die genannten Verunreinigungen als Schwefelzink u. Cyanzink entweder fraktioniert oder zusammen ausfallen, während das Eisen in Lsg. bleibt.

Kl. 30 a. Nr. 271274 vom 20/5. 1913. [11/3. 1914].

Paul Grosser und Friedrich Dessauer, Frankfurt a/M., *Verfahren und Apparat zur Bestimmung des Kalkgehaltes von Knochen in organischen Körpern*. Ein Normalkörper, dessen Röntgenbild infolge des schwankenden Kalkgehaltes des Normalkörpers verschieden dicht ist, wird gleichzeitig mit den zu untersuchenden Knochen röntgenographisch aufgenommen.

Kl. 30 h. Nr. 272145 vom 22/6. 1913. [24/3. 1914].

E. Merck Chemische Fabrik, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung eines klarlöslichen Agar-Agarpräparats*, dadurch gekennzeichnet, daß man käuflichen Agar-Agar in h. W. löst, filtriert, erstarren und gefrieren läßt, nach dem Auftauen den zurückbleibenden Agarkuchen in k. W. so lange auswäscht, bis das Wasser keinen nennenswerten Rückstand mehr enthält, und hierauf trocknet.

Kl. 30 i. Nr. 271732 vom 15/11. 1910. [16/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 263332; C. 1913. II. 1187.)

F. Hoffmann-La Roche & Co., Grenzach, Baden, *Desinfektionsmittel*. Es gelingt aus palmitin-, myristin-, rizinolsaurem und sulfurizinolsaurem Kalium u. dgl. u. den Halogenäthylenen klare Lsgg. herzustellen, die sich mit W. klar verdünnen lassen. Werden die Seifenlsgg. mit den Halogenäthylenen zusammengebracht, so entsteht je nach den Mengenverhältnissen eine mehr oder weniger feste Gallerte, die sich bei Lsgg. mit geringem Halogenäthylengehalt nach längerer Zeit verflüssigt, bei denjenigen mit höherem Gehalt (10% und mehr) aber fest bleibt. In W. geben diese Gallerten schwach opaleszierende Lsgg. Durch Zusatz einer geringen Menge von Salzen, z. B. Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Ammoniumcarbonat, Natriumcarbonat, oder aber von Aceton, Alkohol u. dgl. werden diese Gallerten verflüssigt. Beim Verd. mit W. erhält man dann klare Lsgg. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von Di-, Tri- und Tetrachloräthylen.

Kl. 39 b. Nr. 271849 vom 2/11. 1912. [19/3. 1914].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Verbesserung von synthetischen kautschukartigen Produkten*. Den kautschukartigen Substanzen, die durch Polymerisation von Butadien u. seinen Homologen erhalten werden, haften häufig gewisse Nachteile an: Die Prodd. verharzen, sintern beim Lagern zusammen und liefern bei der Verarbeitung auf der Walze nur schwer abnehmbare Felle. Es wurde gefunden, daß diese Nachteile behoben werden, wenn man die genannten kautschukartigen Substanzen unter vermindertem Druck, gegebenenfalls unter gleichzeitigem Überleiten oder Durchleiten von indifferenten Gasen erhitzt. Als besonders zweckmäßig hat sich die gleichzeitige Verwendung von Stickstoffverb., z. B. Ammoniak, erwiesen; diese können, soweit sie gasförmig oder in Dampfform überführbar sind, mit dem indifferenten Gas oder ohne dieses durchgeleitet werden, oder sofern sie flüssig oder fest sind, den synthetischen Materialien vor Beginn der Operation beigemischt werden.

Kl. 39 b. Nr. 272325 vom 21/12. 1911. [27/3. 1914].

Naamlooze Vennootschap Algemeene Uitvinding Exploitatie Maatschappij, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung eines elastischen, kautschukähnlichen*

Materials, darin bestehend, daß man See- oder Süßwasserfische bei Temp. bis 90° mit W. extrahiert, in dem Extrakte die säurefällbaren Eiweißstoffe mit Schwefel- oder schwefliger Säure quantitativ ausscheidet, das von diesen Eiweißstoffen befreite Filtrat mit Barium- oder Calciumhydrat versetzt, hierauf mit Kohlensäure neutralisiert und nach abermaliger Filtration unter Beigabe von Formaldehyd in Vakuum eindampft.

Kl. 39b. Nr. 272399 vom 4/12. 1912. [28/3. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 271849; s. vorst. Ref.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Verbesserung synthetischer kautschukartiger Substanzen*. Es wurde gefunden, daß es auch möglich ist, die Erhitzung der synthetischen kautschukartigen Substanzen bei gewöhnlichem Druck oder Überdruck auszuführen, sofern unter Ausschluß von Luft gearbeitet wird. Dies wird z. B. erreicht, wenn man die kautschukartige Substanz in indifferenten Gasen oder Dämpfen erhitzt oder diese darüber oder durch dieselbe leitet. Als solche indifferente Dämpfe kann man u. a. auch gasförmige oder in Dampfform übergeführte Stickstoffverb. benutzen. Es können den kautschukartigen Substanzen auch flüssige oder feste Stickstoffverb. beigemischt sein.

Kl. 40a. Nr. 271594 vom 29/3. 1913. [16/3. 1914].

Marco Chiapponi, Paris, und **Robert Hesse**, Antwerpen, *Verfahren der Entfernung des Eisens aus oxydischen oder gerösteten sulfidischen Zinnerzen durch Auslaugen mit Säure*, dadurch gekennzeichnet, daß die höheren Oxyde des Eisens durch Reduktion innerhalb so begrenzter Temp., daß SnO_2 keine oder eine so unvollkommene Reduktion erleidet, daß es immer noch in Form einer säureunl. Zinnverb. vorliegt, in einen zur Entfernung durch Laugung oder Dest. mit Säuren besonders geeigneten Zustand übergeführt werden.

Kl. 40a. Nr. 271595 vom 1/8. 1913. [16/3. 1914].

Wilhelm Borchers und **Eduard Thilges**, Aachen, *Verfahren der Scheidung des Eisens und Nickels vom Kupfer aus kupferhaltigen sulfidischen Erzen und Hüttenprodukten (Stein) durch Verschmelzen mit Kalk, bezw. Kalkstein und kohlenstoffhaltigen Reduktionsmitteln*, dadurch gekennzeichnet, daß man das kohlenstoffhaltige Reduktionsmittel allmählich so zur Wirkung bringt, daß anfangs vorwiegend Eisen, dann Eisen u. Nickel abgeschieden, und in demselben Maße in einer basischen Schlacke mehr und mehr Sulfide (Calciumsulfid) gebildet werden, welche die Mitfällung des Kupfers nach Möglichkeit verzögern.

Kl. 40a. Nr. 271658 vom 23/2. 1912. [17/3. 1914].

Jozef Jerzy Boguski, Warschau, und **Aktiengesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb Saturn**, Saturn b. Sosnowice, Rußl., *Verfahren zur Gewinnung von Zink aus Galmei, insbesondere aus zinkarmen Erzen, sowie bergmännischen und hüttenmännischen Rückständen durch ammoniakalische Lösungen*. Die genannten Materialien werden in grob zerkleinertem, natürlichem Zustande in geschlossenen Extraktionsapparaten unter Druck der Einw. von durchfließenden, hochkonz., reinen, kohlenstofffreien Ammoniaklsg. ausgesetzt.

Kl. 40a. Nr. 271826 vom 15/2. 1913. [21/3. 1914].

Otto Uehlendahl, Stuttgart, *Verfahren und Ofen zur Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Rückständen, Schlacken und minderwertigen Zinkerzen*. Die Gesamtcharge eines Ofens wird auf mehrere hintereinander beweglich oder fahrbar au-

geordnete Einzelherde derart verteilt, daß ein Herd neu gefüllt ist, in einem oder mehreren folgenden Herden das Material eingeschmolzen oder überhitzt wird, in einem oder mehreren weiteren Herden der Einsatz in ein oder mehreren Stufen der Entzinkung begriffen ist. Sobald die Charge des letzten Einzelherdes entzinkt ist, wird in kurzen Zwischenräumen immer an der einen Seite ein neuer Einzelherd eingedrückt und dadurch die ganze Herdreihe im Ofen um eine Herdlänge vorgerückt, so daß der letzte Herd mit der entzinkten Charge den Ofen verläßt und so allmählich jeder einzelne Herd den ganzen Ofen durchläuft u. dabei der heißesten Stelle des Ofens entgegengeführt wird.

Kl. 40a. Nr. 271827 vom 20/7. 1912. [18/3. 1914].

Charles Victor Thierry, Paris, *Verfahren und Ofen zur Verflüssigung der Zinkdämpfe in Zinköfen*. Die Dämpfe strömen durch enge Fugen oder Öffnungen in der Ofenwand aus, in welchen sie sich verflüssigen, so daß außen fl. Zink aus den Fugen oder Öffnungen austritt.

Kl. 40a. Nr. 272043 vom 22/4. 1913. [23/3. 1914].

Johannes Vogelsanger, Feuerthalen, Schweiz, *Verfahren, um Aluminium widerstandsfähig zu machen, gemäß welchem das Aluminium mit einem heißen Gemisch von Natriumhydroxyd mit einem Salz gebeizt wird*. Das Aluminium wird in einer kochenden Mischung von wss. Lsgg. von Alaun, Borax und Natriumhydroxyd der Wrkg. des elektrischen Stromes ausgesetzt und dann mittels Salpetersäure und einer wss. Lsg. von gebranntem Kalk behandelt.

Kl. 47r. Nr. 272158 vom 22/12. 1911. [24/3. 1914].

Wilhelm Strzoda, Rosdzin (O.-Schl.), *Verfahren zur Herstellung von säurebeständigen, für die Schwefelsäurekonzentration geeigneten Röhren mit eisernem Außenrohr und säurebeständigem Innenrohr*. Zwischen Innenrohr und Außenrohr unter Verwendung einer porigen, säurebeständigen Kittmasse und konz. Schwefelsäure wird eine teilweise Zers. der Innenwandung des Außenrohres u. damit eine Eisensulfatverb. erzeugt, die eine säurebeständige und hitzebeständige Abdichtung von Innen- und Außenrohr bewirkt.

Kl. 48a. Nr. 271568 vom 2/6. 1912. [19/3. 1914].

H. Hanemann, Berlin-Wilmersdorf, und **Franz Hanaman**, Berlin, *Rostschutz für Eisengegenstände*. Erhitzt man Eisen in irgendeiner Form (Gußeisen oder schmiedbares Eisen) in trockenem oder feuchtem Ammoniakgas auf eine Temp. über 400°, so findet je nach der Temp. und Zeitdauer des Erhitzens an der Oberfläche eine mehr oder weniger starke Nitridbildung statt. Diese Schicht gibt dem Eisen ein mattes, silbergraues Aussehen und hat die Eigenschaft, das Eisen gegen Oxydation durch Luft, Dämpfe und Fl., also Rostangriff, sehr widerstandsfähig zu machen.

Kl. 53i. Nr. 272057 vom 15/2. 1913. [23/3. 1914].

Georg Fendler, Berlin-Schöneberg, *Verfahren zur Reinigung des durch Behandlung von Eigelb mit Aceton erhaltenen Lecithinpräparates*, dadurch gekennzeichnet, daß man dieses *Lecithinpräparat* mit W. oder einer wss. Fl., z. B. mit Milch, durchfeuchtet und die M. dann bei gewöhnlicher oder höherer Temp. trocknet.

Kl. 85b. Nr. 271193 vom 10/5. 1913. [5/3. 1914].

Friedrich Körner, Gelsenkirchen, *Mittel, das zum Lösen von Kesselstein dem Kesselspeisewasser zugesetzt wird*, bestehend in einer Mischung von Teeröl u. Petroleum von dem W. entsprechendem, spezifischem Gewicht.