

Allgemeine und physikalische Chemie.

Eva von Bahr, *Über die Quantentheorie und die Rotationsenergie der Moleküle.* Zur Erklärung der Erscheinungen, die mit der *Rotationsenergie* der *Moleküle* verknüpft sind, ist die Einführung der *Quantentheorie* geboten. Besonders die Unters. über die Absorption der ultraroten Strahlen haben zu Ergebnissen geführt, welche die Annahme einer Diskontinuität in der Verteilung der Rotationsfrequenzen stützen. Verfasserin gibt einen zusammenfassenden Überblick über diese Unters., soweit sie für die Anwendung der Quantentheorie von Interesse sind (Arbeiten von RUBENS und v. WARTENBERG, BJERRUM, BURMEISTER, VON BAHR usw.). Besonders besprochen wird die von BJERRUM vorgeschlagene Formel $\frac{1}{2}(2\pi\nu)^2 \cdot I = n \cdot h \cdot \nu$ (worin I das Trägheitsmoment der Moleküle, n eine ganze Zahl u. h die PLANCK'sche Konstante darstellt), die mit experimentellen Resultaten im Einklang steht. Über die Messungen, die Verfasserin im Absorptionsspektrum des *Kohlenoxyds*, *Stickoxyds* und *Wasserdampfes* ausgeführt hat, muß Näheres im Original nachgelesen werden. (Philos. Magazine [6] 28. 71—83. Juli. [April.] Upsala.) BUGGE.

William Barlow und William Jackson Pope, *Die chemische Bedeutung der Krystallform.* Die Vf. weisen die Einwände von RICHARDS (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 381; C. 1913. I. 1850) zurück u. legen die Vorzüge ihrer eigenen Theorie gegenüber der von RICHARDS dar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1675—86. August. [5/1.] Chem. Lab. Cambridge, England.) SACKUR.

Theodore W. Richards, *Weitere Bemerkungen über die chemische Bedeutung der Krystallform.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Auch die neuen Ausführungen von BARLOW u. POPE sind nicht schlüssig, sie stehen sogar in einem gewissen Widerspruch zu der ursprünglichen Theorie. Nur wenn man den Tatsachen Gewalt antut, kann man diese Theorie durchführen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1686 bis 1694. August. [21/2.] HARVARD Univ. Cambridge, Mass.) SACKUR.

William Barlow und William Jackson Pope, *Die chemische Bedeutung der Krystallform; Nachwort.* Die Vf. schlagen vor, die Diskussion (vgl. vorstehendes Referat) zu vertagen, bis die Unters. der Röntgenspektren der Krystalle eine experimentelle Entscheidung herbeigeführt haben wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1694—95. August. Cambridge, England.) SACKUR.

William C. Arsem, *Eine Theorie der Valenz und Molekularstruktur.* Die älteren Valenztheorien haben sich meist mit der Wertigkeit eines einzelnen Atoms befaßt. Es dürfte zweckmäßiger sein, nur von der Valenz zu sprechen, die das Atom im Molekülverbände besitzt. Der Vf. entwickelt folgende Theorie: In einem aus zwei einatomigen Atomen bestehenden Molekül wie H_2 oszilliert ein Valenzelektron zwischen den beiden Atomen hin und her. Die Stabilität der Molekel

wird durch die Stabilität dieser Bewegung verbürgt. Diese Molekel kann auf zwei verschiedene Weisen gespalten werden, je nachdem ob das Elektron bei der Spaltung frei wird oder an eines der Partialatome gebunden bleibt.

Bezeichnet man die Ladung des Elektrons mit ϵ , so bleiben im ersteren Falle zwei positiv geladene Partialatome zurück, je mit der Ladung $+\epsilon/2$, im zweiten Falle haben die Partialatome das entgegengesetzte Vorzeichen $+\epsilon/2$ und $-\epsilon/2$. Dieser letztere Fall liegt bei der elektrolytischen Dissoziation von z. B. HCl vor. Eine Molekel wie O_2 besitzt zwei solche derartige Valenzelektronen; sie kann daher auch in zwei neutrale Atome gespalten werden, indem jedes Partialatom, welches für sich die Ladung $+\epsilon$ haben würde, ein Elektron zurückhält. Deswegen sind gerade die zweiwertigen Metalle Zn, Cd, Hg befähigt, einatomige Dämpfe zu bilden. Ein Wechsel der Wertigkeit wird erklärt durch den Übergang eines Elektrons aus dem Atomverbande in ein Valenzelektron. Deswegen wächst die Wertigkeit eines Atomes variabler Valenz immer um 2. Die Elemente der 1. 3. 5. und 7. Gruppe des periodischen Systems haben stets eine ungerade, die der 2. 4. 6. 8. Gruppe eine gerade Wertigkeit; die Atome der Edelgase besitzen nur stabile Elektronenringe und sind daher nullwertig. Mit diesem Schema lassen sich alle bekannten Verbindungstypen erklären.

Wenn diese Theorie richtig ist, so müßte, wie oben ausgeführt, die Ladung des Elektrons (ϵ) doppelt so groß sein wie die eines einwertigen Ions ($\epsilon/2$), also doppelt so groß wie bisher angenommen wurde; das gleich gilt für die Masse des Elektrons, da nur das Verhältnis Ladung / Masse experimentell bestimmt ist. Hierdurch wird erklärt, daß das elektrisch-positiv geladene He-Atom, das α -Teilchen, die doppelte Elementarladung trägt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1655—75. August. [28/5.] Research Lab. of the General Electric Co. Schenectady N. Y.)

SACKUR.

Robert Kremann, *Die Bildung von Verbindungen, bzw. festen Lösungen von Metallen in festem Zustande*. Der Vf. bespricht die Bedingungen, welche zur B. von festen Lsgg., bzw. von Verbb. der Metalle in festem Zustande erforderlich sind. (Die Naturwissenschaften 2. 841—43. 28/8.)

SCHÖNFELD.

Georg Stanley Walpole, *Diagrammatische Koordination von Aggregationserscheinungen der Sole*. Vf. untersuchte folgende kolloidchemischen Erscheinungen der Sole: Einw. von Elektrolyten, Schutzwirkung, Umkehrung der elektrostatischen Ladung am geschützten Solteilchen, Nichtübereinstimmung des Fällungsmaximums mit dem Punkt der elektrischen Ladungsumkehrung, Ladungsumkehrung am isoelektrischen Punkt, gegenseitige Fällung verschieden geladener Kolloide, reversible und irreversible Aggregation. Als Objekte dienten eine Mastix-Gelatine-Salzsäuremischung und eine Öl-Gelatine-Salzsäuremischung (dargestellt aus käuflichem Mastix in A., resp. Olivenöl in Aceton, Leitfähigkeitswasser, Gelatine- und Salzsäurelsgg. in verschiedenen Konzentrationen), als Elektrolyte NaCl und Natriumacetat. Aus der großen Zahl der Beobachtungen kann nur auszugsweise folgendes mitgeteilt werden: 1. In Ggw. von nicht zuviel Gelatinelsg. wird eine Ausflockung des Mastix- oder Ölsols durch eine Säuremenge hervorgerufen, die für sich allein das Sol nicht ausflockt. Die gleiche Menge Gelatine „schützt“ ein Sol gegen 6000 mal konzentriertere S. — 2. Die Aggregation stimmt mit der bei Goldsolen beobachteten überein und ist immer reversibel. — 3. In Abwesenheit von Elektrolyten mit Ausnahme der HCl lassen sich zwei kritische Mischungen im Bereich der Ausflockung beobachten. Vf. bezeichnet sie beim Mastixsol als „erste“ und „zweite“ kritische Mischung. Für die erste kritische Mischung liegt die H-Ionenkonzentration nahe beim isoelektrischen Punkt der Gelatine, und zwar auf der alkal. Seite. Die Partikeln sind negativ geladen. Die H-Ionenkonzentration der zweiten kritischen

Mischung liegt bei 2,9. Die Partikeln sind positiv geladen. Bei beiden Mischungen verhindert ein Überschuß von Gelatine die Ausflockung. — 4. In Ggw. von $\frac{1}{100}$ -n. NaCl oder Na-Acetat lassen sich gleichfalls zwei kritische Mischungen mit ähnlichen Flockungsveränderungen beobachten. Über Einzelheiten siehe Original. — 5. Bei Ggw. von geringen Elektrolytspuren und ausschließlich variierender H-Ionenkonzentration sind diejenigen Mischungen, die ausflocken, nicht auch diejenigen mit elektrisch neutralen Partikeln. Es besteht also eine Differenz zwischen dem Maximum der Ausflockung und dem Punkt der elektrischen Neutralität. (Vgl. CHICK, Biochem. Journ. 7. 319; C. 1914. I. 555.) (Biochem. Journ. 8. 170—92. April. [10/3.] Wellcome Research Lab. Herne Hill, S. E.)

FRANCK.

L. Berczeller, *Stalagmetrische Versuche an krystalloiden und kolloiden Lösungen*. IV. Mitteilung. *Über die Diffusion der Oberfläche*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 53. 238; C. 1913. II. 692.) Läßt man die Tropfen einer Lsg. im Stalagmeter (TRAUBE) sich verschieden rasch nacheinander bilden, so gelingt es, die Geschwindigkeit zu messen, mit der sich entsprechend dem GIBBS-THOMSENschen Prinzip die Substanzen, die die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels herabsetzen, an der Oberfläche sammeln. Bei destilliertem W. und bei krystalloiden Lsgg. stellt sich das Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Innerem fast momentan ein. Bei kolloiden Lsgg. dagegen vermindert sich die Oberflächenspannung mit Verringerung der Abtropfgeschwindigkeit. Man kann daher auf diese Weise entscheiden, ob ein oberflächenaktiver Stoff kolloid oder krystalloid ist. (Int. Ztschr. Biol. 1. 124—32. 7/4. [13/2.] Physiolog.-chem. Inst. Univ. Budapest [Direktor: F. TANGL].)

FRANCK.

A. Dietl, *Über die Kinetik der Sorption*. (Vgl. S. 601.) Es wurden Messungen der *Sorptionsgeschwindigkeit* ausgeführt mit Wolle als Adsorbens und wss. *Säurelösungen* als Adsorbenda. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Aus fremden und eigenen Verss. ergibt sich folgendes: Das Gesetz von LAGERGREN für die Sorptionsgeschwindigkeit $\frac{dx}{dt} = k(a-x)$ ist nur in wenigen Fällen gültig. Auch Modifikationen dieser und anderer Gleichungen führten nicht zum Ziele. Der zeitliche Verlauf der Sorption bei Wolle als Adsorbens kann bei Anwendung der Gleichung der negativen Autokatalyse erster Ordnung dargestellt werden: $\frac{dx}{dt} = (k_1 - k_2x)(a-x)$; ebenso wie bei einer negativ autokatalysierten Rk. ein Stoff entsteht, der die Rk. zu hemmen sucht, so tritt auch hier im zeitlichen Verlauf der Sorption durch den sorbierten Stoff selbst eine Art Diffusionshemmung ein, bezw. hat die zeitliche Erniedrigung der Lösungskonzentration auch eine Erniedrigung der Geschwindigkeit zur Folge; in beiden Fällen wird der sonst monomolekular verlaufende Vorgang verlangsamt. (Kolloidchem. Beih. 6. 127—46. 31/8. Prag. Deutsche Techn. Hochschule.)

SCHÖNFELD.

Paule Collet, *Widerstandsänderungen der Krystalle und elektromotorische Restkräfte*. Vf. untersuchte Krystalle von Tellur, Zinkit, Pyrolusit, Bleiglanz, Chalkosin, Chalkopyrit, Pyrit, Molybdän- und Wismutsulfid. Bei einer Versuchsreihe wurden an den Flächen der Krystallplatten anliegende Elektroden aus dem Metall der betreffenden Verb. verwendet, in einer zweiten Versuchsreihe kamen Elektroden aus amalgamiertem Zink oder Blei zur Anwendung. Es zeigte sich, daß die Widerstandsmessungen regelmäßige Resultate nur bei Herst. guter Kontakte ergeben. Die nach Aufhören der Erregung des Krystalls gemessenen elektromotorischen Restkräfte haben entgegengesetzten Sinn wie die erregenden Ströme. Die bei Er-

regungspotentialen von 0,8 Volt erhaltenen Maxima liegen zwischen $1,5 \times 10^{-4}$ (Schwefelwismut) und 2×10^{-3} Volt (Chalkosin). Nach Aufhören der Erregung nehmen die elektromotorischen Restkräfte exponentiell mit der Zeit ab; nach 10 bis 30 Sekunden wurde die Hälfte des Anfangswertes erreicht. Offenbar stehen die beobachteten Erscheinungen im Zusammenhang mit Polarisationsvorgängen oder thermoelektrischen Wrkkg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1994—97. [29/6.*])

BUGGE.

Richard Lorenz und W. Eitel, *Beiträge zur Atomistik. Nr. 4. Über die örtliche Verteilung von Rauchteilchen.* (Vgl. S. 102.) Die kinematographische Methode wurde zur Erforschung der örtlichen Verteilung von Teilchen disperser Systeme (Rauchteilchen) zum ersten Male quantitativ angewendet. Es wurden Zählmethoden an Films ausgebildet und an Hand der SMOLUCHOWSKISCHEN Formeln und der aus den Zählungen sich ergebenden Zahlenreihen die Gültigkeit der Gasgesetze für ein gasförmiges disperses System, wie es die Rauchteilchen darstellen, geprüft. Es hat sich gezeigt, daß bei diesem dispersen System im konz. Zustande die Abweichungen von den Gasgesetzen recht erhebliche sind, daß aber bei hinreichender Verdünnung die Gasgesetze praktisch erreicht werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 87. 357—74. 30/7. [11/5.] Frankfurt a. M. Inst. f. physik. Chemie des Physik. Vereins Frankfurt a. M.)

JUNG.

Eugene C. Bingham, *Fluidität als Funktion von Volumen, Temperatur und Druck. Die Zustandsgleichung und die zwei Arten des Reibungswiderstandes, das sogenannte „Gleiten“ („slipping“) der Gase.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. 18. 157; C. 1914. I. 2134.) Vf. weist darauf hin, daß die Fluidität dem „freien Volumen“ (vgl. BATSCHINSKI, Ztschr. f. physik. Ch. 84. 643; C. 1913. II. 1786) proportional ist, und zwar nicht nur in reinen Fl. und Gemischen, sondern auch in Suspensionen von festen Körpern in Fl. Infolgedessen kann eine Gleichung nach Art der VAN DER WAALSschen dazu benutzt werden, die Fluiditätsdaten als Funktionen von Temp. und Druck darzustellen. Eine derartige modifizierte VAN DER WAALSsche Gleichung versagt aber vollkommen da, wo sie eigentlich am besten anwendbar sein müßte, nämlich bei den Gasen. Dieser Diskrepanz liegt eine in der Viscosität in Gasen begründete Ursache zugrunde, die für Fl. von großer Viscosität nicht in Betracht kommt. Die Fluidität eines Gases ist stets kleiner, als nach der modifizierten VAN DER WAALSschen Gleichung zu erwarten wäre. Der Reibungswiderstand in Gasen hat seinen Ursprung zum großen Teil in der Diffusion der Teilchen von Schichten mit hoher Verschiebungsgeschwindigkeit in Schichten, deren Verschiebungsgeschwindigkeit kleiner ist. Diese Art des Reibungswiderstandes wird „Diffusionsviscosität“ genannt. Er kann in viscosen Fl. vernachlässigt werden. Hier ist der Widerstand auf Zusammenstöße der Moleküle einer Schicht mit denen einer benachbarten, mit etwas geringerer Geschwindigkeit sich bewegendes Schicht zurückzuführen. Diese Übertragung von Moment ohne Übertragung von Materie wird als „Kollisionsviscosität“ bezeichnet. Die Viscosität eines Gases oder einer Fl. ist daher die Summe der Diffusions- und Kollisionsviscositäten. Man erhält so eine annäherungsweise geltende Formel:

$$\varphi = (v - w) / [A + Bt(v - w)],$$

die z. B. die experimentell gefundenen Fluiditäten des *Kohlendioxyds* ziemlich gut darstellt. Vf. bringt Gründe für die Annahme bei, daß das „Gleiten“ selbst in verdünnten Gasen nicht stattfindet. Die Fluidität nimmt in Gasen bei gewöhnlichen Temp. und Drucken mit steigender Temp. ab, aber sie ist nahezu unabhängig vom Druck. Beide Tatsachen weisen darauf hin, daß der Diffusionsviscosität in Gasen eine große Bedeutung zukommt. Es liegen Andeutungen dafür

vor, daß bei sehr tiefen Temp. die Fluidität von Gasen keineswegs unabhängig vom Druck ist, sondern ihm umgekehrt proportional ist. Es ist ferner möglich, daß sie bei sehr hoher Temp. mit dem Druck zunimmt.

Die Fluidität von Fl. nimmt im allgemeinen mit der Temp. zu und mit dem Druck ab. Da die meisten Fl. beim Erwärmen oder bei Druckverminderung sich dehnen, kann die gesteigerte Fluidität auf die verringerte Anzahl der Kollisionen zurückgeführt werden. Die Ausnahmen (Schwefel und Wasser) können durch Assoziationsvorgänge erklärt werden. Bei fast allen Fl. bewirkt eine Zunahme des Mol.-Gew. auch eine Zunahme der Temp., die erforderlich ist, um eine gegebene Fluidität zu erzeugen; diese Temp.-Zunahme ist in einer homologen Reihe proportional der Zunahme des Mol.-Gew. Die obigen Folgerungen aus der kinetischen Theorie lassen sich auf feste Körper übertragen. Es lassen sich mit ihrer Hilfe, wie im Original genauer ausgeführt wird, verschiedene Erscheinungen (Elastizität, elastische Nachwirkung usw.) befriedigend erklären. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1393—1408. Juli. [24/4.] Richmond Va. Richmond Coll.) BUGGE.

M. A. Rosanow, *Ist die Gleichung von Duhem-Margules abhängig von den idealen Gasgesetzen?* Vf. gibt eine von den idealen Gasgesetzen unabhängige Form der Ableitung der Gleichung von DUHEM-MARGULES und beweist, daß sie ein rein thermodynamisches Gesetz von allgemeiner Gültigkeit ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1408—11. Juli. [11/5.] Worcester, Mass.) BUGGE.

M. A. Rosanow und B. A. Dunphy, *Das Raoult'sche und Henry'sche Gesetz und die Konstanten der Ebullioskopie und Kryoskopie.* Die Formeln zur Berechnung ebullioskopischer und kryoskopischer Konstanten werden gewöhnlich abgeleitet, indem man 1. VAN'T HOFF'S Gleichung für den Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Dampfdruckerniedrigung, 2. die Gleichung von CLAPEYRON-CLAUSIUS zusammen mit den Gasgesetzen und 3. das RAOULT'SCHE Gesetz kombiniert. Vf. zeigen, daß diese Konstanten auf der Grundlage des RAOULT'SCHEN Gesetzes sowie der Gasgesetze ohne Verwendung des Begriffes des osmotischen Druckes erhalten werden können. Sie weisen ferner nach, daß das RAOULT'SCHE Gesetz ebenso wie das HENRY'SCHE sich aus der Gleichung von DUHEM-MARGULES ergeben, die eine rein thermodynamische Beziehung ausdrückt (vgl. vorsteh. Ref.). — Werden zu 100 g eines Lösungsmittels, dessen Dampf beim Kp. T das Mol.-Gew. M_0 hat, und dessen Dampfdruck bei der gleichen Temp. P_1 ist, Δ g einer Substanz vom Mol.-Gew. M zugegeben, so ist die durch Zugabe von 1 Mol gelöster Substanz hervorgerufene Siedepunktserhöhung $E = \frac{P_1}{(100/M_0)(dP_1/dT)}$. Das Mol.-Gew. M_0 des Dampfes des Lösungsmittels wird durch Best. des spez. Vol. des Dampfes und Anwendung der Gasgesetze gefunden: $M_0 = \frac{RT}{100 v dP_1/dT}$; es

ist daher $E = \frac{RT}{100 v dP_1/dT}$. Die nach dieser Formel berechneten Werte von E (bei 760 mm) werden für eine große Anzahl organischer Lösungsmittel tabellarisch mitgeteilt. Die so erhaltenen ebullioskopischen Konstanten sind innerhalb 2% genau. — Mittels eines BECKMANN'SCHEN Ebullioskops, das durch ein genügend weites Rohr mit einem leeren Behälter verbunden ist, läßt sich die *Dampfdruckerniedrigung* ($P_1 - p_1$) bei konstanter Temp. bestimmen. An Beispielen (Naphthalin in Bzl. und Anthracen in Bzl.) wird gezeigt, daß man für die Mol.-Gew. gut stimmende Werte nach der Formel $M = M_0 (g/G) [p_1 / (P_1 - p_1)]$ erhält (g u. G sind die Geww. von gelöster Substanz und Lösungsmittel). Die dem oben genannten

Ausdruck für die Kp.-Erhöhung entsprechende Formel $E = -\frac{RT}{100 v(dp_i - dp_w/dt)}$ (p_i bezieht sich auf Eis, p_w auf Wasser) für die Konstante der Kryoskopie hat nur theoretisches Interesse. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1411—18. Juli. Worcester. Mass. CLARK Univ. Chem. Lab.)
BUGGE.

A. Kailan, *Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 87. 333; C. 1914. I. 2093.) Zur Entscheidung der Frage, ob Ester durch Radiumstrahlen zersetzt werden, wurde getrocknetes und destilliertes Äthylacetat den Strahlen eines starken Radiumbariumpräparates ausgesetzt. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit der B. von S. sowohl aus Essigsäureäthylester, der nur Spuren von S. und W. enthält, als auch aus einem Ester, dem noch 1 Mol. W. und 1 Mol. A. pro Mol. zugesetzt waren, unter dem Einfluß der durchdringenden Ra-Strahlen eine sehr beträchtliche Erhöhung erfährt, die bei „reinem“ Ester verhältnismäßig größer ist als bei dem Gemisch von Ester mit W. und A. Eine derartige Wrkg. kommt auch noch den γ -Strahlen zu, da ein mit obigem Gemisch in der „Radiumkammer“ bei 10—14° ausgeführter Blindvers. eine größere Säurebildungsgeschwindigkeit zeigte als Blindvers., die bei 25° im Arbeitszimmer angestellt wurden. Verschiedene Gründe machen es wahrscheinlich, daß die primäre Wrkg. der Ra-Strahlen nicht bloß in einer unter Aufnahme von W. erfolgenden Spaltung besteht, sondern wenigstens zum Teil auch unter B. von S. und ungesättigten KW-stoffen erfolgt. Es scheint, daß die Geschwindigkeit der direkten Esterbildung aus Essigsäure und A., gemessen an der Abnahme des S.-Titers des äquimolekularen Gemisches, gleichfalls eine — allerdings sehr geringe — Erhöhung unter dem Einfluß der durchdringenden Ra-Strahlung erfährt. Vf. leitet eine empirische Formel ab, welche die Abhängigkeit der Esterbildungsgeschwindigkeit für den Reaktionsbeginn von der in Grammolekülen pro Liter ausgedrückten Konzentration von S. und A. wiedergibt; die bisher übliche Darst. dieser Rk. als bimolekulare Rk. mit Gegenrk. versagt, ebenso wie die Annahme einer Katalyse, sei es durch die Wasserstoffionen, sei es durch die nicht dissoziierte Essigsäure. In einem äquimolekularen Gemische von Essigsäure u. Äthylalkohol bedingt die Erhöhung des Anfangswassergehaltes von 0,08 auf 1,47 Mole im Liter keine Verminderung der Veresterungsgeschwindigkeit; die nach der Formel für eine bimolekulare Rk. mit Gegenrk. berechneten „Konstanten“ erfahren sogar für gleiche Versuchsdauer durchweg eine kleine Erhöhung. In Aceton, das vor Licht geschützt aufbewahrt wird, bewirken die durchdringenden Ra-Strahlen eine verhältnismäßig recht beträchtliche Säurebildung. Es besteht eine größere Analogie mit der entsprechenden Wrkg. des Lichtes. (Monatshefte f. Chemie 35. 859—87. Juli. [12/2.] Wien. Inst. f. Radiumforschung.)
BUGGE.

James Kendall, *Die Verdampfungswärme normaler Flüssigkeiten.* In den letzten Jahren ist eine große Reihe von Gleichungen aufgestellt worden, die die Verdampfungswärme als Funktion anderer physikalischer Konstanten des Stoffes darstellen. Ohne auf eine Diskussion der diesbezüglichen theoretischen Begründungen einzugehen, stellt es sich der Vf. zur Aufgabe, die empirische Richtigkeit dieser Formeln an einigen Beispielen zu prüfen und miteinander zu vergleichen. Als Beispiele werden gewählt Octan, Methylbutyrat, Tetrachlorkohlenstoff u. Fluorbenzol. Die von den verschiedenen Formeln geforderten Werte werden für jeden dieser Stoffe in einem größeren Temperaturintervall mit denjenigen verglichen, die sich aus der thermodynamischen Formel von CLAUDIUS-CLAPEYRON ergeben. Dieser Vergleich führt zu dem Schluß, daß sich für drei der gewählten Normalflüssigkeiten die Gleichung von MILLS (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1099; C. 1910. I. 323)

und die des Vfs. (Medd. fran K. Vet. Akad. Nobelinst. 2. Nr. 36; C. 1914. I. 846) am besten bewähren. Die mangelnde Übereinstimmung im 4. Falle beruht auf der Ungenauigkeit der experimentellen Daten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1620—30. August. [25/5.] Departm. of Chem. Columbia University.) SACKUR.

Anorganische Chemie.

C. Bongiovanni, *Über die Existenz der freien unterschwefligen Säure*. Aus der Tatsache, daß Neutralisation ungesäuertes Hyposulfitlsgg. nicht wieder zu dem ursprünglichen Hyposulfit führt, kann man nicht schließen, daß unterschweflige S. in der sauren Lsg. nicht existiert; dies wird an dem Fall der unterchlorigen S. erläutert. Eine verd. wss.-alkoh. Lsg. von Methylenblau wird durch saure Hyposulfitlsgg. in der Kälte entfärbt, nicht aber durch Lsgg. von Sulfiten. Vf. sieht hierin ein Anzeichen für die tatsächliche Existenz der freien unterschwefligen S. (Gazz. chim. ital. 44. I. 624—27. 18/6. Rimini. Chem. Lab. des Istituto Tecnico.) BYK.

A. H. W. Aten, *Über eine dritte (und vierte) Schwefelmolekülart*. IV. *Über den Schwefel von Engel*. (III. Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 86. 1; C. 1914. I. 848 und ENGEL, C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 866.) Der von ENGEL beschriebene Schwefel wurde von neuem und besonders auf seine Löslichkeit untersucht. Zur Darst. des S nach ENGEL wurde statt Chlf. Toluol als Lösungsmittel gebraucht. 300 ccm HCl (D. 1,19) wurden auf 0° abgekühlt, mit 150 ccm gesättigter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. versetzt, vom NaCl abfiltriert und mit Toluol geschüttelt. Die Toluollsg. riecht stark nach SO_2 . Mit CS_2 gelingt die Ausschüttlung nicht. Die Löslichkeitsbestst. wurden deshalb in Toluol ausgeführt. Die Ergebnisse der Versuche führten zu folgenden Schlüssen: Außer S_2 (gewöhnlichem, rhombischem S) und S_μ (unl. amorphem S) existieren noch 2 Schwefelarten; die eine S_π ist von MAGNUS, die andere S_ρ ist von ENGEL dargestellt worden. S_π entsteht, wenn S über den F. erhitzt und dann schnell abgekühlt wird, bezw. durch Erwärmen von Lsgg. von S_2 in Chlorschwefel; in anderen Lösungsmitteln, z. B. in CS_2 bildet sich S_π sehr langsam aus S_2 . Lsgg. von S_π unterscheiden sich von solchen von S_2 durch ihre stark gelbe Farbe. Der feste S_ρ unterscheidet sich vom festen S_2 und S_μ durch seine hochgelbe Farbe und durch seine Krystallform. Die Lsgg. von S ENGEL sind nicht so stark gelb, wie die Lsgg. von S_π . Aus den Löslichkeitsverhältnissen folgt, daß S_π u. S_ρ andere Moleküle sind als S_2 . Der amorphe, fl. S_μ (erhalten durch Abkühlen der Toluollsg. von S ENGEL auf -80°) ist unlöslich. Der krystallisierte S_μ scheidet sich leicht aus Lsgg. ab, wenn man Lsgg. von S_π und S_ρ mit Kali oder wss. NH_3 schüttelt, bezw. bei Belichtung. Lsgg. von S_π in S_2Cl_2 scheiden niemals S_μ ab. Dagegen scheidet sich S_μ aus S_2Cl_2 sehr schnell ab, wenn man die bei höherer Temp. erhaltene Lsg. abkühlt. Es geht daraus hervor, daß S_2 , S_μ , S_π und S_ρ verschiedene Moleküle sind. Die Molekülgrößen sind: für S_2 S_8 , für S_ρ S_8 , für S_π wahrscheinlich S_4 . Die Menge des abgeschiedenen S_μ ist der zugesetzten Menge S_μ u. der in Lsg. anwesenden Menge S_π , bezw. S_ρ proportional. Die Abscheidung erfolgt bei 0° langsamer als bei 25° und aus Lsgg. von S_ρ langsamer als aus solchen von S_π . Aus Lsgg. in CS_2 geht die Abscheidung von S_μ weit langsamer vor sich, als aus Toluollsgg. S_π und S_ρ verwandeln sich durch Schütteln mit Kali zum Teil in S_μ und in S_2 . S_ρ wird etwa viermal so schnell umgewandelt als S_π . Die Umwandlung findet auch durch NH_3 statt. Mit NH_3 in Toluol bildet sich nur S_2 ; auch hier verläuft die B. von S_2 aus S_ρ schneller als aus S_π . Der feste S_ρ verwandelt sich im Dunkeln allmählich, schneller im Lichte, in S_μ u. S_2 . Die gebildete Menge S_2 ist im Lichte größer als im Dunkeln.

Bei einer Lsg. von S_e findet durch Belichtung eine geringe S_μ -Abscheidung statt, jedoch keine merkliche B. von S_λ . Dagegen wird die Umwandlung des gelösten S_π in S_λ wesentlich durch Belichtung beschleunigt. Die DD., n_D und Viscositäten der Lsgg. von S_λ , S_π und S_e sind wenig verschieden (vgl. im Original). Durch Schütteln der Lsgg. in Toluol mit Ag und Hg wurde festgestellt, daß S_λ am schnellsten einwirkt, S ENGEL langsamer, u. S_π die Wrkg. von S_λ auf die Metalle verzögert. Dabei wird S ENGEL in S_λ verwandelt; um festzustellen, ob die Umwandlung durch Hg oder HgS herbeigeführt wird, wurde SE mit HgS geschüttelt, bei Vers. mit schwarzem Sulfid wird der SE innerhalb 5 Min. in S_λ verwandelt; mit rotem HgS blieb die Umwandlung aus. In der Lsg. von Toluol (bei der Darst. von SE) ist außer S_e und S_λ noch eine S-Form vorhanden, welche mit S_z bezeichnet wurde; sie ist wahrscheinlich mit S_π identisch. Das Verhalten des S-Dampfes, sowie das Gleichgewicht der S-Formen in anderen Lösungsmitteln als S_2Cl_2 wird später behandelt werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 87. 321—79. 4/8. Amsterdam. Chem. Lab. Univ.)
SCHÖNFELD.

G. Scagliarini, *Anodische Oxydation des Ammoniak in alkalischer Lösung in Gegenwart von Silbersalzen*. Nach TRAUBE und BILTZ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3130; C. 1904. II. 1190) entsteht bei der anodischen Oxydation des Ammoniak in alkal. Lsg. in Ggw. von l. Kupfersalzen HNO_2 und HNO_3 ; Vf. hat bei der anodischen Oxydation in saurer Lsg. (vgl. Gazz. chim. ital. 43. I. 30; C. 1913. I. 1263) in Ggw. von Silbersalzen erklärlicherweise nur Salpetersäure erhalten. Dagegen entstehen nach KEMPF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3972; C. 1906. I. 179) bei der Oxydation des NH_3 mit Persulfaten in alkal. Lsg. neben viel HNO_3 auch geringe Mengen von salpetriger S. Bei der großen Ähnlichkeit des Verhaltens des Sauerstoffs aus den Persulfaten mit dem durch Elektrolyse an der Anode erhaltenen war zu erwarten, daß sich durch Elektrolyse einer alkal. Lsg. des NH_3 in Ggw. von Ag-Salzen ebenfalls salpetrige S. neben Salpetersäure bilden würde. Der Vers. hat diese Annahme bestätigt. Als Anodenraum diente eine Tonzelle, welche die Anodenflüssigkeit, die Ag_2SO_4 -haltige NH_3 -Lsg., enthielt, als Kathodenflüssigkeit diente Ammoniak von derselben Konzentration wie die Anodenflüssigkeit; die zylindrische Anode aus Platin hatte 45 qcm Oberfläche, als Kathode diente ein Platinblech von ca. 54 qcm Oberfläche. Die entstandene HNO_3 wurde nach der LUNGESCHEN Methode oder durch Titration mit $1/10$ -n. Permanganat bestimmt, zur Best. der HNO_2 neben HNO_3 wurde nach SCHULTZE und TIEMANN die Summe $HNO_2 + HNO_3$ bestimmt und die Salpetersäure aus der Differenz ($HNO_2 + HNO_3$) — HNO_2 berechnet.

Einfluß der Konzentration des NH_3 . Die Anodenflüssigkeit enthielt 1 g Silbersulfat und NH_3 in wechselnder Konzentration, die Kathodenflüssigkeit war eine reine NH_3 -Lsg. von derselben Konzentration an NH_3 wie die jeweils angewendete Anodenflüssigkeit. Temp. 30°, Stromdichte 2,5 Ampère, Dauer 3 Stdn. Es ergab sich, daß NH_3 in größerer Konzentration die katalytische Oxydation zu HNO_2 beträchtlich hemmt. Die Ausbeute an HNO_3 ist z. B. bei Verwendung von nur 3%ig. NH_3 beträchtlich höher wie bei 29%ig. — Einfluß des freien Alkalis auf die Ausbeute an HNO_3 . Anodenflüssigkeit 3%ig. NH_3 mit 1 g Ag_2SO_4 , dem sukzessive 10, 20 u. 30 cem 25%ig. KOH-Lauge zugesetzt wurden; Kathodenflüssigkeit 3%ig. NH_3 ; die übrigen Bedingungen wie oben. Die Ausbeute an HNO_3 wächst mit der Konzentration des freien Alkalis. Bei starken Alkalikonzentrationen findet ausschließlich der Prozeß $NH_3 \rightarrow HNO_3$ statt, während bei geringen Konzentrationen an Alkali auch die Rk. $HNO_2 \rightarrow HNO_3$ vor sich geht. Die Verhältnisse liegen also hier analog wie in Ggw. von Cu-Salzen (vgl. MÜLLER und SPITZER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 778 u. 1183; C. 1905. I. 851. 1127). — Ein-

fluß der Temperatur. Anodenflüssigkeit 3%ig. NH_3 mit 1 g Ag_2SO_4 u. 30 ccm 25%ig. KOH-Lsg.; Kathodenflüssigkeit 3%ig. NH_3 ; die übrigen Bedingungen mit Ausnahme der Temp. wie oben; Temp. 2, 30, 52 und 78°. Die Ausbeute an HNO_3 steigt mit der Temp. und erreicht ein Maximum bei 52°, bei 78° fällt sie wieder auf ca. ein Viertel herab. — Einfluß der Konzentration des Katalysators. Bedingungen mit Ausnahme von Temp. und Ag_2SO_4 -Gehalt wie beim vorhergehenden Vers., Katalysator 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 g Silbersulfat. Es ergibt sich, daß bis zur Konzentration von 1,5 g Ag_2SO_4 die Menge des Katalysators einen wenn auch geringen Einfluß auf die Rk. ausübt, dergestalt, daß mit wachsender Ag_2SO_4 -Menge auch die Menge der entstandenen HNO_3 zunimmt. Dagegen üben noch höhere Ag_2SO_4 -Konzentrationen (als 1,5 g) keinen Einfluß mehr aus. (Gazz. chim. ital. 44. I. 543—47. 18/5. Bologna. Allg. Chem. Lab. d. Univ.) CZENSNY.

J. W. Nicholson, *Atomstruktur und das Spektrum des Heliums*. (Vgl. S. 350.) Vf. zeigt in längeren mathematisch-analytischen Ausführungen, daß die BOHRsche Theorie weder in ihrer jetzigen, noch in irgend einer veränderten Form das *Heliumspektrum* oder andere Serienspektren befriedigend erklären kann. (Philos. Magazine [6] 28. 90—103. Juli.) BUGGE.

P. W. Bridgman, *Zwei neue Modifikationen des Phosphors*. Die bei einer Unters. des Einflusses von starkem Druck auf den F. von weißem Phosphor aufgefundenen neuen Modifikationen des Phosphors werden „weißer Phosphor II“ und „schwarzer Phosphor“ genannt. *Weißer Phosphor II* (wahrscheinlich hexagonal) wurde aus gewöhnlichem P bei 60° durch Erhöhung des Druckes auf 11 000 kg/qcm erhalten. Bei diesem Druck findet eine diskontinuierliche Volumänderung statt. Aus der Best. einer Anzahl von Punkten auf der Übergangskurve der beiden Modifikationen für Temp. bis hinab zu 0° und aus den Messungen der entsprechenden Volumänderungen konnten die latente Wärme und die Änderung der inneren Energie beim Übergang einer Form in die andere berechnet werden. Durch Extrapolation ergibt sich, daß bei Atmosphärendruck ein Übergangspunkt bei ca. —80° liegt; dieser reversible Übergangspunkt ließ sich experimentell bei —76,9° verwirklichen. *Schwarzer Phosphor* wird irreversibel aus weißem P bei 200° und einem Druck von 12 000 kg/qcm erhalten. Auffallend ist seine hohe D. (2,691). Er fängt nicht von selbst Feuer, wird durch Stoß nicht entzündet, ist in reinem Zustande durchaus luftbeständig, wird durch k. HNO_3 angegriffen, von H_2SO_4 nicht merklich verändert und in CS_2 nicht gel. Beim Erhitzen im geschlossenen Glasgefäß verdampft er und kondensiert sich als roter und weißer Phosphor. Seine Härte beträgt 2; er ist kristallin (nicht regulär). Die spezifische Wärme wurde zu 0,170 g-Cal./g (bei konstantem Druck zwischen 30 und 100°) gefunden. Im Gegensatz zum weißen und roten P ist schwarzer P ein ziemlich guter Leiter der Elektrizität (spezifischer Widerstand bei 0° 0,711 Ohm/ccm); der Widerstand nimmt mit zunehmender Temp. sehr rasch ab. Schwarzer P ist ferner ein guter Wärmeleiter. Er ist schwach diamagnetisch (weniger diamagnetisch als weißer oder roter P); für die magnetische Permeabilität ergab sich der Wert $-0,28 \times 10^{-6}$. Alle Verss., die beiden neuen Modifikationen auf einem anderen Wege als dem beschriebenen darzustellen, verliefen erfolglos. Über den Vers., die Beziehungen der verschiedenen Modifikationen des P zueinander theoretisch darzustellen, muß Näheres im Original nachgelesen werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1344—63. Juli. [4/5.] Cambridge, Mass. HARVARD UNIV. JEFFERSON Phys. Lab.) BUGGE.

F. M. Jaeger und H. S. van Klooster, *Untersuchungen im Gebiete der Silicatchemie. I. Über die Verbindungen von Lithiumoxyd mit Kieselsäure*. Die Unters.

des binären Systems Li_2O (D_4 2,013 \pm 0,015)- SiO_2 , ergab folgendes. In der Hauptsache werden 3 Verbb. erhalten: Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 und $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; Li_3SiO_3 ist in der binären Schmelzmasse nicht vorhanden; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zeigt kein Schmelzpunktsmaximum, sondern eine Übergangstemp. bei 1032°. Die Zus. bei den zwei eutektischen Punkten E_1 und E_2 ist die folgende: E_1 (1022°) bei 55% SiO_2 ; E_2 (1027°) bei 82,1% SiO_2 . *Lithiummetasilicat* (vgl. S. 118), n_D des durch plötzliches Abkühlen erhaltenen Glases = 1,548 \pm 0,002, D_4^{25} 2,330; die Krystalle sind höchstwahrscheinlich monoklin. Die pseudotrigonale Form des Li_2SiO_3 (vgl. FRIEDEL, Bull. Soc. franç. Minéral. 24. 147) ist keine besondere Modifikation des Silicats, sondern muß als eine polysynthetische, pseudotrigonal-symmetrische Verwachsung betrachtet werden. — *Lithiumbisilicat*, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, krystallisiert aus der Schmelze in großen, tafelförmigen Krystallen; positive Doppelbrechung; D_4^{25} 2,454; F. 1032° unter Dissoziation zu Li_2SiO_3 . — *Orthosilicat*, Li_4SiO_4 , D_4^{25} 2,392; F. 1256°. — Es wird eine Methode angegeben zur thermischen Unters. von Systemen, deren eine Komponente flüchtig oder an der Luft veränderlich ist (Näheres im Original). Die mkr. Unters. der Li-Silicate bestätigte die aus der thermischen Unters. gezogenen Schlüsse. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1914. 900—23. 13/3. Groningen. Anorg.-chem. Lab. d. Univ. Sep. von Vff.)

SCHÖNFELD.

F. M. Jaeger und Ant. Šimek, *Untersuchungen im Gebiete der Silicatchemie. II. Über Lithiumaluminiumsilicate, welche in ihrer Zusammensetzung mit Eukaryptit und Spodumen übereinstimmen.* (Vgl. vorst. Ref.) Aus Li_2CO_3 , Al_2O_3 und SiO_2 wurde durch Schmelzen bei 1500°, bezw. durch Sintern bei 900—1000° und darauf folgendes Schmelzen bei 1450° *Pseudoeukaryptit* (β -Form), LiAlSiO_4 , erhalten; F. 1388°. Die Schmelzwärme ist gering; demzufolge findet beim Abkühlen der Schmelzmasse zunächst eine Unterkühlung, dann Erstarrung statt, wobei die Temp. auf 1306° steigt. Der E. liegt 80—90° unter der wahren Gleichgewichtstemp.: fest \rightleftharpoons flüssig. Beim Krystallisieren findet eine starke Volumvergrößerung statt, die ähnlich wie bei Eis und nicht wie bei Spodumen erklärt werden muß. Bei langsamer Abkühlung erhält man grauweiße, undurchsichtige Krystalle; $n_D = 1,531 \pm 0,002$; D_4^{18} 2,365—2,362. Das durch rasches Abkühlen erhaltene Glas ist farblos, durchsichtig und sehr hart; es stellt die metastabile Form des Pseudoeukaryptits vor; bei 900° findet die Umwandlung statt, bezw. beim Erhitzen mit geschmolzenem LiCl oder LiF ; $D_4^{18} = 2,429$; n_D ist höher als bei der krystallisierten Form. — β -*Spodumen*, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, erhalten: 1. durch Schmelzen von Li_2CO_3 , Al_2O_3 und SiO_2 ; 2. aus reinem Li_2SiO_3 , Al_2O_3 und SiO_2 ; 3. aus Pseudoeukaryptit und SiO_2 ; 4. aus LiAlO_2 und SiO_2 . F. des β -Spodumens 1417°; D_4^{25} 2,411. Obwohl im allgemeinen farblose Prodd. erhalten werden, so gelang es jedoch durch längeres Erhitzen unter dem F., lila gefärbte, krystallisierte Prodd. zu erhalten. Das chemisch reine $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ schm. bei niedrigerer Temp. als natürliche Spodumenmineralien. Ein Überschuß von Li_2O erniedrigt den F. des $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$; eine Erniedrigung des F. tritt ein bei Zusatz von *Jadeit*, *Leucit* und *Pseudowollastonit*, welche als die wichtigsten Beimengungen des natürlichen Spodumens angesehen werden können. Zusatz von Al_2O_3 , von *Al-Silicaten* und von *Sillimanit* erhöht den F. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1914. 119—31. 17/6. Groningen. Anorg.-chem. Lab. d. Univ. Sep. von Vff.) SCHÖNFELD.

F. M. Jaeger und Ant. Šimek, *Untersuchungen auf dem Gebiete der Silicatchemie. III. Über Lithiumaluminiumsilicate, welche in ihrer Zusammensetzung mit Eukaryptit und Spodumen übereinstimmen.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Vff. haben eine Anzahl natürlicher *Spodumenmineralien* unters. *Kunzit* von Rincon, Californien: Zus. SiO_2 64,05%, Al_2O_3 27,3%, Li_2O 6,88%, CaO 0,8%, Na_2O 0,3%, ZnO 0,44%,

MnO 0,11%, NiO 0,06%, K₂O 0,06%. — *Spodumen* von Minas Geraes, Brasilien: Zus. SiO₂ 63,3—64,3%, Al₂O₃ 27,7—27,9%, Li₂O 6,7—7,4%, CaO 0,2—0,7%, Na₂O 0,6—1,0%, FeO 0,7—1,17%. — *Hiddenit* von North Carolina: Zus. SiO₂ 63,95%, Al₂O₃ 26,58%, Li₂O 6,82%, FeO 1,11%, Na₂O 1,54%. — Die DD. und FF. der untersuchten Mineralien waren folgende:

	D. ^{25,1}	Schmelztemp.	
<i>Kunzit</i> von Rincon	3,204 ± 0,003	1428°	} farblos bis schwach lila
<i>Spodumen</i> aus Madagascar	3,201 ± 0,005	1428°	
<i>Kunzit</i> aus Brasilien	3,262 ± 0,002	1425°	} hellrosa
<i>Hiddenit</i> aus Brasilien	3,295 ± 0,002	1418°	} hellgrüngelb
<i>Spodumen, dichter</i> , aus Finland	2,997 ± 0,050	1426° ± 1°	} farblos, undurch- sichtig, krypto- kristallinisch
<i>Spodumen, dichter</i> , aus V. St. Amerika	3,154 ± 0,002	1427° ± 1°	

α -*Spodumen*, d. h. alle in der Natur vorkommenden *Kunzite* müssen bei Temp. unterhalb 1400° als metastabile Phasen mit Beziehung zur β -Form angesehen werden. Die Ursache, weshalb die α -Form trotz ihrer Metastabilität in der Natur bestehen bleibt, liegt in der großen Trägheit, mit welcher die Umsetzung in die β -Form stattfindet. Mit Hilfe der statischen Methode wurde versucht, die niedrigste Temp. zu bestimmen, bei welcher der Übergang von der α -Form in die β -Form mit meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Eine deutliche Umwandlung findet bei 968° statt; bei *Kunzit* betrug die Temp. 995°; bei 400—500° ist die Umwandlungsgeschwindigkeit praktisch = 0. Beim Übergang in die β -Form findet eine starke Volumvergrößerung statt. Durch Katalysatoren, wie geschmolzenes Na-Wolframat, MoO₃ etc. wird die Umwandlungstemp. herabgesetzt. — *Lithiumaluminat*, LiAlO₃, schmilzt nicht bei 1625°; $n_D = 1,604 \pm 0,001$; $n_D^2 = 1,615 \pm 0,001$; D.^{25,1} = 2,554. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1914. 131 bis 150. 17/6. Groningen. Anorg.-chem. Lab. Univ.; Sep. von Vff.) SCHÖNFELD.

Erhard Vortisch, *Über die Mischkrystalle in den ternären Systemen aus Strontiumchlorid, Bariumchlorid und Natriumchlorid oder Kaliumchlorid*. Die Resultate dieser Arbeit sind bereits in der Zusammenstellung von LIEBISCH und KORRENG (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914. 192; C. 1914. I. 1151) enthalten. Hier sei folgendes wiedergegeben: SrCl₂ hat F. 870° und kristallisiert aus dem Schmelzfluß regulär. Brechungsexponent $n = 1,64$. BaCl₂ hat F. 955°, dimorph mit enantiotroper Umwandlung bei 922° (β -BaCl₂, [regulär] \rightleftharpoons α -BaCl₂, [wahrscheinlich monoklin]). Im System SrCl₂-BaCl₂ kristallisiert aus dem Schmelzfluß eine lückenlose Reihe von β -Mischkrystallen, die durch Abkühlung in die α -Modifikation übergehen. Die Krystallisationskurve besitzt ein Temperaturminimum bei 847° und 30 Mol.-% BaCl₂. In den Systemen NaCl-SrCl₂, NaCl-BaCl₂ treten als kristallisierte Phasen nur die Komponenten auf. Die Diagramme ergeben die eutektischen Punkte bei 565° und 50 Mol.-% SrCl₂ und 654° und 40 Mol.-% BaCl₂ und auf der Schmelzkurve von BaCl₂ den Umwandlungspunkt bei 922° und 97 Mol.-% BaCl₂. Wegen der diagrammatischen Darst. des ternären Systems SrCl₂-BaCl₂-NaCl mit den Sättigungsflächen für NaCl, α -(Sr,Ba)Cl₂ und β -(Sr,Ba)Cl₂ wird auf das Original verwiesen. — In den Systemen KCl-SrCl₂, KCl-BaCl₂ treten neben den Komponenten 3 kongruent schmelzende Doppelsalze 2KCl·SrCl₂ (597°), KCl·2SrCl₂ (638°) und 2KCl·BaCl₂ (660°) auf. Das erste und dritte sind isomorph und kristallisieren aus dem Schmelzfluß in rhombischen

Prismen, das zweite ist wahrscheinlich monoklin, merkliche Mischbarkeit im kry-
stallisierten Zustande besteht nicht. Die Doppelsalze $2\text{KCl}\cdot\text{SrCl}_2$ und $2\text{KCl}\cdot\text{BaCl}_2$
gaben Veranlassung, zunächst allgemein die Krystallisationsverhältnisse in einem
ternären System A-B-C zu erörtern, in dem A und B eine ununterbrochene
Mischungsreihe bilden, während in C-A und C-B die analog zusammengesetzten
und isomorphen Verbb. auftreten, die wie A und B in allen Konzentrationsverhält-
nissen mischbar sind (s. das Original). Die Krystallisationsvorgänge im ternären
System $\text{SrCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-KCl}$ wurden durch Aufnahme der Konzentrationstemperatur-
diagramme von 8 Schnitten ermittelt. Außer KCl , $\alpha\text{-(Sr, Ba)Cl}_2$ und $\beta\text{-(Sr, Ba)Cl}_2$,
treten 2 Reihen von Mischkrystallen auf, nämlich $2\text{KCl}\cdot(\text{Sr, Ba)Cl}_2$ ($66\frac{2}{3}\%$ Mol.-
KCl) und $\text{KCl}\cdot 2(\text{Sr, Ba)Cl}_2$ (mit $33\frac{1}{3}\%$ Mol.-% KCl). Im übrigen sei auf die dem
Original beigegebenen Diagramme verwiesen. (N. Jahrb. f. Mineral., Beilageband
38. 185—272. 30/6. Berlin.) ETZOLD.

I. Bellucci, *Über die Darstellung des Kaliumfluomanganits.* (Gazz. chim. ital.
44. I. 564—67. 18/5. Rom. Chem. Inst. d. Univ. — C. 1914. I. 949.) CZENSNY.

H. W. Foote und Blair Saxton, *Die Mischkrystalle von Ammoniumchlorid
und Manganchlorid.* Es ist bekannt, daß diese beiden Salze ein Doppelsalz von
der Formel $2\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{MnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. außerdem Mischkrystalle bilden. Zur näheren
Unters. dieses Systems wurde die Löslichkeit beider Salze in gemeinsamer Lsg.
bei 23° bestimmt u. außerdem noch der Bodenkörper analysiert. Aus den erhaltenen
Löslichkeitskurven konnte nach bekannten Prinzipien der Phasenregel geschlossen
werden, daß die Mischungsreihe eine Lücke besitzt, und daß zwei verschiedene
Mischkrystalltypen vorhanden sind, die als α - und β -Krystalle bezeichnet werden.
Die α -Krystalle enthalten viel NH_4Cl u. wenig MnCl_2 , die β -Krystalle das Doppel-
salz neben wenig NH_4Cl .

Ferner wurden die *Bildungswärmen* der Mischkrystalle calorimetrisch bestimmt,
aus der Differenz der Lösungswärmen, die sich für die mechanisch gemischten
Salze und die Mischkrystalle ergaben. Die B. der α -Krystalle aus Doppelsalz und
 NH_4Cl erfolgt endotherm, die der β -Krystalle exotherm. Dis Bildungswärme ist
nahezu unabhängig von der prozentischen Zus., so daß die Verdünnungswärme,
ebenso wie in verd. wss. Lsgg. sehr klein zu sein scheint. (Journ. Americ. Chem.
Soc. 36. 1695—1704. August. [15/6.] Sheffield. Chem. Lab. YALE Univ. New
Haven. Conn.) SACKUR.

H. W. Foote und Blair Saxton, *Über die Bildungswärme von festen Lösungen.*
Ebenso wie die Bildungswärme der Mischkrystalle von NH_4Cl und MnCl_2 (vgl.
vorsteh. Ref.) wurde die der Mischkrystalle von *Silberchlorat* und *Natriumchlorat*
calorimetrisch aus der Differenz der Lösungswärmen bestimmt. Die Verss. er-
streckten sich sowohl auf die isometrischen, wie auf die tetragonalen Mischkrystalle.
Die Bildungswärme der isometrischen Krystalle (AgClO_3 in NaClO_3) ist negativ,
die der tetragonalen (NaClO_3 in AgClO_3) positiv. Die Verdünnungswärme der
festen Lösungen ist wiederum Null oder wenigstens sehr klein. (Journ. Americ.
Chem. Soc. 36. 1704—8. August. [15/6.] Sheffield. Chem. Lab. Univ. of New
Haven. Conn.) SACKUR.

O. Hönigschmid, *Revision des Atomgewichts des Urans.* Die den heutigen
At.-Gew.-Bestst. des Urans zugrunde liegenden Analysen von RICHARDS u. MÉRI-
GOLD wurden in App. aus Glas und Porzellan ausgeführt, die sowohl von Brom,
als auch von dem analysierten Uranbromid angegriffen werden; letzteres enthielt
also wahrscheinlich eine geringe Menge von Alkalibromid und Oxybromid. Die

Bedeutung, welche dem At.-Gew. des U in Hinsicht auf die Zerfallstheorie zukommt, macht daher eine Neubest. dieses At.-Gew. unter Vermeidung oben genannter Fehlerquellen erwünscht. Alle Verss. wurden in Quarzgefäßen ausgeführt. $U\text{Br}_4$ wurde durch Erhitzen eines Gemisches von UO_2 und Zuckerkohle in Bromdampf dargestellt, durch Sublimation gereinigt (entweder in Br-Dampf oder in N) und in einem Quarzröhrchen geschmolzen, wobei alle Rkk. unter Luftausschluß vorgenommen wurden. Die Analyse erfolgte nach der Methode von RICHARDS. 8 Analysen eines Bromids, das nach dem Schmelzen in Br-Dampf fest geworden war (Mengen: 5,13497—3,28480 g), ergaben durch Ermittlung des Verhältnisses $U\text{Br}_4 : \text{AgBr}$ für das At.-Gew. Zahlen zwischen 238,06 und 238,10 (Mittel 238,08). Das Verhältnis von $U\text{Br}_4 : \text{Ag}$, direkt bestimmt, gab Werte zwischen 238,07 und 238,12 (Mittel 238,09). Ein zweites Bromid, dessen Festwerden nach dem Schmelzen in N erfolgt war, ergab in 14 Analysen mit Mengen zwischen 2,82823 u. 5,33502 g bei Best. des Verhältnisses $U\text{Br}_4 : \text{AgBr}$ At.-Geww. zwischen 238,15 und 238,21 (Mittel 238,18). Die direkte Best. des Verhältnisses $U\text{Br}_4 : \text{Ag}$ führte zu den Werten 238,15—238,18 (Mittel 238,17). Die erste Versuchsreihe, bei der das Br im Überschuß vorhanden gewesen sein kann, gibt untere Grenzwerte. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der zweiten Versuchsreihe. Als sicherster Wert für das At.-Gew. des Urans darf daher die Zahl 238,175 gelten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 2004—5. [29/6.*].) BUGGE.

Theodore W. Richards und Max E. Lemberg, *Die Atomgewichte von Blei radioaktiven Ursprungs*. Über die theoretische Grundlage und den Zweck der vorliegenden Arbeit ist von FAJANS berichtet worden (vgl. S. 603). Zum experimentellen Teil ist folgendes nachzutragen: Es wurde das Blei aus insgesamt 14 Mineralproben (Carnotit, Pechblende, Thorianit und Uraninit) verschiedenen Ursprungs zur Atomgewichtsbestimmung herangezogen; außerdem wurde das Atomgewicht von Blei aus käuflichem Bleiacetat und Bleinitrat bestimmt. Das Bleichlorid wurde in jedem Fall durch Umkrystallisieren in Quarz- und Platingefäßen mit äußerster Sorgfalt gereinigt, dann vorsichtig getrocknet und in einem Quarzrohr im HCl- u. N-Strom bis zum Schmelzen erhitzt; darauf wurde es in viel W. gelöst und das Chlor mit Silbernitrat gefällt. Das Gewicht des erforderlichen Silbers u. das Gewicht des Nd. wurden in der üblichen Weise (HARVARD-Methode) bestimmt. Silbernitrat, HCl und alle anderen zur Verwendung gelangten Reagenzien waren sehr sorgfältig hergestellt und gereinigt (genauere Angaben im Original). Die endgültigen Ergebnisse zeigt folgende Zusammenstellung:

Blei aus Uraninit (Nordcarolina)	206,40
„ „ Pechblende (Joachimsthal)	206,57
„ „ Carnotit (Colorado)	206,59
„ „ Thorianit (Ceylon)	206,82
„ „ Pechblende (England)	206,86
Gewöhnliches Blei	207,15.

Im allgemeinen ergab sich, daß die Bleisorten aus Mineralproben von größerer Radioaktivität kleinere Atomgewichte hatten; immerhin ist die Abnahme des Atomgewichtes der Zunahme der Radioaktivität nicht genau proportional. — Die mittels Quarzspektrograph ausgeführte spektrographische Unters. ließ keinen Unterschied zwischen dem ultravioletten Spektrum eines Carnotitbleies und dem von gewöhnlichem Blei erkennen; höchstens war im ersteren Falle die Ggw. sehr geringer Spuren von Kupfer und Silber zu beobachten. — Mit anderen Elementen (Kupfer, Eisen, Natrium, Chlor) von verschiedener Herkunft ausgeführte Versuche führten durchweg zu einem für jedes Element konstanten Atomgewicht. (Journ. Americ.

Chem. Soc. 36. 1329—44. Juli. [16/5.*]; C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 248—50. [20/7.*] Cambridge, Mass. HARVARD Univ. WOLKOTT GIBBS Memorial Lab.) BUGGE.

A. Schidlof und A. Karpowicz, *Über die Verdampfung von Quecksilberkügelchen, die in einem gasförmigen Medium suspendiert sind.* Bei Verss. zur Best. der Elementarladung durch Unters. des Falles von *Quecksilbertröpfchen* zwischen den Platten eines Kondensators wurde festgestellt, daß die Fallgeschwindigkeit eines Hg-Tropfens kontinuierlich abnimmt. Gleichzeitig reflektieren die Kügelchen immer weniger Licht, bis sie schließlich unsichtbar werden. Bei Unterbrechung der Beleuchtung verlangsamt sich die Abnahme der Fallgeschwindigkeit. Es liegt die Erklärung nahe, daß eine allmähliche Verflüchtigung der Hg-Tröpfchen vor sich geht. Eine andere mögliche Erklärung, nach der eine allmähliche Veränderung der Tropfenoberfläche durch den Sauerstoff oder die Feuchtigkeit der Luft in Betracht käme, scheidet aus, da man in einem sorgfältig getrockneten inerten Gas dieselben Resultate erhält wie in Luft. EHRENHAFT hat diese auffallende Erscheinung nicht beobachtet (vgl. S. 2). Vf. erörtert die Ursachen der Verschiedenheit dieser Ergebnisse, die in der verschiedenen Versuchsanordnung begründet liegen. Er kommt zu dem Schluß, daß die EHRENHAFT'schen Verss. keine genügende Beweiskraft für die aus ihnen gezogenen theoretischen Anschauungen haben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 1992—94. [29/6.*]) BUGGE.

Vernette L. Gibbons und F. H. Getman, *Das Potential des Silbers in nicht wässerigen Lösungen von Silbernitrat.* Die meisten bisher ausgeführten Messungen von Potentialen der Metalle in nichtwässerigen Lsgg. sind deshalb theoretisch nicht verwertbar, weil die Potentialdifferenz an der Grenze zwischen der nichtwässerigen u. der wss. Lsg. nicht bekannt war. Nun haben kürzlich HENDERSON und dann CUMMING Formeln entwickelt, die diese Potentialdifferenz aus experimentell bestimmbaren Größen (nämlich Leitfähigkeit und Überführungszahl) zu berechnen gestatten (Trans. Faraday Soc. 9. 174 [1914]). Diese Größen werden für Silbernitrat variabler Konzentration in den Lösungsmitteln *Methylalkohol*, *Äthylalkohol*, *Aceton*, *Anilin* u. *Pyridin* bestimmt. Dann wurden Ketten von folgender Form gemessen:

$$\text{Ag}|\text{AgNO}_3|\text{AgNO}_3|\text{Ag}$$

$$\text{Ag}|\text{AgNO}_3 \text{ in } W.|\text{AgNO}_3 \text{ in einem anderen Lösungsmittel}|\text{Ag}$$

$$\begin{matrix} c_1 & & c_2 \\ \text{Ag}|\text{AgNO}_3 & \text{in einem und demselben Lösungsmittel und} & \text{Ag} \end{matrix}$$

Berechnet man aus den Messungen der ersten Kette die Überführungszahl des Anions nach der NERNST'schen Formel, so erhält man im allgemeinen keine Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten, da diese stets größer sind. Allerdings nehmen die Differenzen mit abnehmender Konzentration ab, so daß man die Ursache der Differenzen auf die B. komplexer Ionen und Molekeln schieben kann. Aus den Messungen an Ketten der zweiten Form wurde für das Potential der Elektrode $\text{Ag}|\text{AgNO}_3$ 0,1-n. in verschiedenen Lösungsmitteln die folgenden Werte erhalten (gegen die Normalwasserstoffelektrode):

in Äthylalkohol	+0,8314	Volt		in Pyridin	+0,3711	Volt
in Methylalkohol	+0,8298	„		in Anilin	ca. +0,47	„
in Aceton	+0,9022	„				

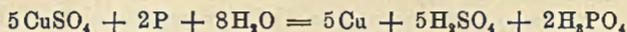
Der letzte Wert konnte nicht genau angegeben werden, weil die Überführungszahl sich in Anilin nicht bestimmen ließ, und daher die Berechnung der Flüssigkeitspotentiale an der Grenzschicht unmöglich wurde; bei den anderen Lsgg. betragen jedoch die Flüssigkeitspotentiale höchstens einige Millivolt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1630—55. August. [1/6.] BRYN MAWR College.) SACKUR.

Zbigniew Głowczyński, *Über die Löslichkeit von Chlorsilber*. Der Vf. versuchte, die Bestimmungen von STAS (Ann. Chim. et Phys. [4] 25. 22) mit verschiedenen Präparaten von $AgCl$ zu wiederholen. Die Ergebnisse machen es wahrscheinlich, daß man mit sehr reinem $AgCl$ bei weitem nicht so hohe Löslichkeiten erhält wie STAS, welche bis etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter bei Zimmertemp. ansteigen, vermutlich weil während des Reinigungsprozesses eine Verminderung der Dispersität eintritt; andererseits glaubt Vf., festgestellt zu haben, daß man auch mit sehr reinem $AgCl$ zu Löslichkeiten kommen kann, welche die heute angenommenen Zahlen merklich überschreiten. Es wurden Konzentrationsketten mit $AgCl$ -Lsgg. aufgestellt, um die Löslichkeit des dissoziierten, d. h. des ganzen in wahrer Lsg. befindlichen Salzes zu bestimmen, und sodann wurde die Gesamtmenge des überhaupt in der Lsg. in irgendwelcher Form vorhandenen $AgCl$ festgestellt. Außerdem wurde der Einfluß von Zusätzen, wie KCl , NH_4Cl und HNO_3 geprüft und versucht, die von STAS gefundenen Löslichkeitsphänomene wiederzufinden. — Darst. von reinem $AgCl$ in sehr feiner Zerteilung: Gießt man auf frisch hergestelltes $AgCl$ h. W., so trübt sich das Waschwasser nach mehrmaligem Dekantieren durch suspendiertes $AgCl$, um bei weiterem Dekantieren sich wieder zu klären. Für das Gelingen des Vers. ist es wesentlich, $AgCl$ aus konz. Lsgg. zu erzeugen und nicht zuviel Waschwasser zu benutzen. Mit so hergestellter Suspension wurde die EMK. der Kette $Ag | AgNO_3$ -Lsg. — $AgCl$ -Lsg. | Ag gemessen; es ergab sich eine Löslichkeit von nur $4 \cdot 10^{-6}$ Äq. im Liter. Sodann wurde zur Erzeugung feiner $AgCl$ -Ndd. die hohe Löslichkeit von $AgCl$ bei 100° benutzt. Eine rasch abgekühlte h. Lsg. bildet sofort einen wolkenartigen, feinen Ndd.; dieses $AgCl$ bleibt längere Zeit in der Suspension in der Mutterlauge. Die Resultate der mit diesen Suspensionen ausgeführten Messungen der EMK. sind tabellarisch zusammengestellt. Die Resultate der Verss. u. der theoretischen Betrachtungen werden vom Vf. folgendermaßen zusammengefaßt. Es ist wahrscheinlicher, daß die hohen von STAS gefundenen Löslichkeiten des $AgCl$ nicht dem reinen, hochdispersen $AgCl$ entsprechen, sondern daß seine Präparate Solubilisatoren enthalten haben. Die gut gereinigten $AgCl$ -Präparate weichen in der Löslichkeit wenig voneinander ab. Die Löslichkeit wächst erheblich mit der Zunahme der Dispersität. Beim Fällen von $AgCl$ aus $AgCl$ -Lsgg. durch konz. HCl -Lsg. bilden sich Ndd. von undefinierter, je nach der Fällungsweise etwas verschiedener Löslichkeit; mit verd. KCl -Lsg. erhält man konstante Werte, was für die elektromotorische Best. der Löslichkeit von Wichtigkeit ist. In *hochverd. KCl und NH_4Cl* löst sich $AgCl$ zwar weniger als in W., jedoch weit stärker, als das Massenwirkungsgesetz erlaubt. Es liegt also eine Solubilisation oder eine Komplexbildung vor, wie sie für konz. Lsgg. von Chloriden bereits nachgewiesen ist; auch HNO_3 erhöht die Löslichkeit. (Kolloidchem. Beih. 6. 147—76. 31/8. Leipzig. Physik.-chem. Inst. Univ.)

SCHÖNFELD.

R. M. Bird und S. H. Diggs, *Positive Ionen aus nichtmetallischen Elementen*. I. *Eine Untersuchung der Fällung von Metallen aus Lösungen ihrer Salze durch gelben Phosphor*. Obwohl Phosphor ein typisches, nicht metallisches Element ist, deutet die Tatsache, daß er aus Lsgg. von Metallsalzen die Metalle (z. B. Pt, Au, Ag, Hg, Cu) ausfällt, darauf hin, daß diese Fällung ein ähnlicher Vorgang ist wie die Ausfällung eines Metalls durch ein anderes, das in der Spannungsreihe „höher“ steht. Vff. suchten, experimentelle Stützen für diese Anschauung beizubringen. Um den Mechanismus der Abscheidung von Kupfer aus *Kupfersulfat* durch Phosphor aufzuklären, wurde nach längerer Einw. des Phosphors sowohl die Kupfersulfatlsg. als auch der am P ausgeschiedene Ndd. qualitativ und quantitativ untersucht. Die Lsg. enthielt (außer Schwefelsäure) viel Phosphorsäure, einen deutlichen Betrag phosphorige S., Spuren von unterphosphoriger S.(?) und kein Kupfer; der

Nd. bestand zur Hauptsache aus Kupfer u. enthielt außerdem zwischen Phosphor und Kupfernd. eine dünne Schicht Kupferphosphid. Die quantitativen Ergebnisse zeigen, daß die Ausfällung im wesentlichen nach der Gleichung:

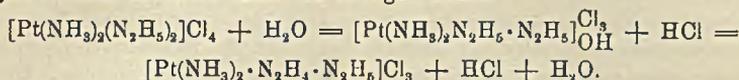


erfolgt. Es läßt sich ferner feststellen, daß die B. von Kupferphosphid eine Sekundärreaktion ist, die zwischen dem metallischen Kupfer und dem P vor sich geht (und nicht zwischen CuSO_4 und P). Die niedriger oxydierten Säuren des P rühren von der reduzierenden Wrkg. des P auf die Phosphorsäure her. Das metallische Cu scheidet sich immer nur an der Oberfläche des P oder eines mit diesem verbundenen Nichtleiters aus, niemals an der Oberfläche des Glases oder eines mit dem P verbundenen Nichtleiters. Diese u. andere Tatsachen verstärken die Ansicht, daß P und Cu — ebenso wie zwei Metalle — wirklich eine Zelle bilden. Zur Erklärung dieser P-Cu-Zelle nehmen Vf. an: Der Phosphor geht zu einem sehr geringen Betrag als P^{++++} -Ion in Lsg., so daß das Stück Phosphor negativ geladen wird. Die positiv geladenen P-Ionen reagieren mit den OH-Ionen des Wassers unter B. von H_3PO_4 . Wird die negative Ladung auf dem Stück P neutralisiert (durch das Cu^{++} -Ion), so muß, damit das Gleichgewicht wieder hergestellt wird, mehr P in Lsg. gehen, der dann wieder mit den OH-Ionen reagiert. Dies setzt sich so lange fort, bis die Konzentration der OH-Ionen klein wird im Vergleich zu ihrer gewöhnlichen Konzentration im W. — Zur weiteren Aufklärung dieses Vorganges wurde die EMK. einer Phosphor-Kupferzelle (Cu-Elektrode in 0,5-n. CuSO_4 -Lsg. und P-Elektrode in verschiedenen Flüssigkeiten) bei verschiedenen Temp. zwischen 0° und dem F. des P bestimmt. In allen Fällen erwies sich der P negativ zum Cu; die EMK. betrug ca. 0,35 Volt. Es war dabei ziemlich gleichgültig, ob der P in H_2SO_4 (0,000 001—5-n.) tauchte, oder in dest. W., Lsgg. von Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat oder solche Lsgg., aus denen Cu durch P entfernt worden war. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1382—92. Juli. [23/4.] Virginia. Univ.)

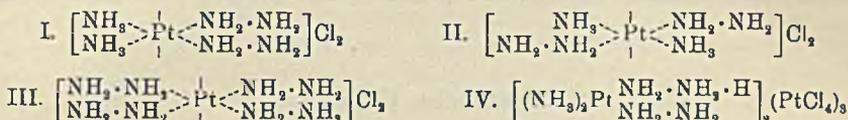
BUGGE.

L. Tschugajew und M. Grigorjew, *Über Komplexverbindungen, welche zugleich Platin und Hydrazin enthalten.* (Vorläufige Mitteilung.) Hydrazinhaltige Platin-komplexe lassen sich gewinnen, wenn man bei der Darst. die Ggw. von W. möglichst ausschließt. Vf. beschreiben drei Komplexverb., welche ihrer Zus. und ihren Eigenschaften nach den Ammoniak- und Aminoverbb. des zweiwertigen Pt vollkommen entsprechen, das α - und β -Platodiamindihydrazinchlorid, $[\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2(\text{N}_2\text{H}_4)]\text{Cl}_2$, und das Platotetrahydrazinchlorid. Auf Grund der Bildungsweisen, der Zus. und der sonstigen Eigenschaften dürften den drei Verb. die Formeln I—III. zuzuschreiben sein. — *d*-(*cis*-)Diammindihydrazinplatochlorid (I.), durch Einw. von Hydrazinhydrat auf PEYRONNES Chlorid; farblose, prismatische Krystalle; sll. in W., sonst kaum l. Fällt aus konz., wss. Lsg. durch A. Bleibt im festen Zustand während einiger Tage unverändert; alsdann tritt unter Abscheidung von Platinschwarz Zers. ein. Noch viel schneller zers. sich die Verb. in wss. Lsg., u. zwar bei Zimmertemp. meist nach 15—20 Min. Bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit ergab sich $\mu = 236,3$ bei 25° und $V = 250$ l. — Ebenso wie das Chlorid zeichnen sich auch die meisten übrigen Salze der Base $[\text{NH}_3\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]_2(\text{OH})_2$ durch Leichtlöslichkeit aus. In konz. Lsg. wird das Chlorid von festem KJ gefällt; der Nd. kann aus w. W. in großen, farblosen Krystallen erhalten werden. Kaliumchloroplatinat gibt einen flockigen, grünlichen Nd. In der wss. Lsg. des Chlorids erzeugt HCl eine krystallinische Fällung des Dichlorhydrats, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{HCl}$. Dieses ist beständiger und viel weniger l. als das ursprüngliche Chlorid;

läßt sich in trockenem Zustande wochenlang unverändert aufbewahren; ist auch in wss. Lsg. verhältnismäßig stabil. Das Dichlorhydrat ist zum Teil hydrolytisch gespalten und zeigt saure Rk. gegenüber Lackmus und Phenolphthalein. Die Hydrolyse scheint in erster Linie zu erfolgen nach:



Mit Kaliumchloroplatinat liefert das Chlorhydrat in W. das Chloroplatinat (IV.); krystallinisch, rosarot mit einem Stich ins Braune. — Durch Kochen des Dichlorhydrats mit überschüssiger, verd. HCl erfolgt unter Gelbfärbung B. von PEYRONNESchem Chlorid, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Hier liegt ein Fall vor, in welchem



man von einer Platotetramminverb. durch Abspaltung von 2 Ammin(Hydrazin-)molekülen zu einer *cis*-Verb. gelangt.

β -(*trans*-)Diammindihydrazinplatochlorid (II.), in ähnlicher Weise wie die isomere *cis*-Verb. aus dem II. REISETSchen Chlorid und Hydrazinhydrat; farblose, mkr. Nadelchen; beständiger als die *cis*-Verb.; etwas weniger l. als diese. Wird durch KJ gefällt; Kaliumchloroplatinat erzeugt einen rosaroten Nd., der sich bald unter Dunkelfärbung verändert. Bildet mit HCl das verhältnismäßig stabile und wl. Dichlorhydrat, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]\text{Cl}_2, 2\text{HCl}$, das jedoch nicht, wie das α -Salz, beim Erhitzen mit HCl PEYRONNESches Chlorid bildet. — Tetrahydrazinplatochlorid (III.), aus Tripropylammoniumchloroplatinat in Chlf. und Hydrazinhydrat. Ferner entsteht die Verb. durch Zusammenwirken von Hydrazinhydrat mit Komplexverb., welche den Reihen $[\text{Pt} \cdot 2\text{R}_3\text{S} \cdot \text{Cl}_2]$, bezw. $[\text{Pt} \cdot \text{R} \cdot \text{S}(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{R} \cdot \text{Cl}_2]$ angehören, z. B. bei vorsichtigem Erwärmen der Verb. $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}_2$ mit Hydrazinhydrat. Das Chlorid bildet mkr. Nadeln oder Prismen; sl. in W., unl. in A. und Ä. Läßt sich im trocknen Zustande einige Tage unverändert aufbewahren; schneller erfolgt die Zers. in wss. Lsg. unter Gasentw. und Pt-Abscheidung. — Jodid, $[\text{Pt}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]\text{J}_2$, aus der frischen Lsg. durch festes NaJ; seidenglänzende Nadelchen. — Kaliumchloroplatinat gibt einen feinkrystallinischen, fleischroten Nd. Die meisten Salze sind sl. — In den beschriebenen Verb. ist jedes Hydrazinmolekül unter Vermittlung von nur je einem N-Atom an das Platinatom gebunden und nimmt mithin nur je eine Koordinationsstelle im Sinne der WERNERSchen Theorie ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2446—53. 26/9. [6/7.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. K. Univ.) JOST.

L. Rolla, *Über die spezifische Wärme metallischer, aus festen Lösungen bestehender Legierungen.* (Gazz. chim. ital. 44. I. 646—62. — C. 1914. II. 19.) BYK.

B. Kremann, Josef Lorber und Rudolf Maas, *Zur elektrolytischen Abscheidung von Legierungen und deren metallographische und mechanische Untersuchung.* III. Mitteilung: *Versuche zur Herstellung von Zirkon-, Aluminium-, Antimon- und Chrombronzen.* (Forts. von KREMANN, SUCHY, LORBER, MAAS, S. 16.) Vff. versuchten, Bronzen, in denen Zinn durch andere Metalle ersetzt ist, durch Elektrolyse wässriger Lösungen herzustellen. I. Zunächst untersuchten sie das elektromotorische Verhalten von alkalischen, weinsäuren $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ - und von ZrOCl_2 -Lösungen (letztere unter Zusatz von geringen Mengen Ferrosalz). Die Verss. zur Abscheidung

von Zirkonium verliefen ergebnislos. Die Angaben BECQUERELS deuten Vf. dahin, daß von diesem ebenfalls passives Eisen erhalten wurde. — II. Bei der *Abscheidung von Kupfer aus aluminiumhaltigen, weinsauren oder cyankaliumhaltigen Lösungen* wurde kein Aluminiumgehalt gefunden; dagegen ist der Oxydulgehalt erhöht. Eisen wird in passiver Form mit abgeschieden. — III. Aus mit *Brechweinstein versetzten alkalisch-weinsteinsäuren oder cyankaliumhaltigen Kupfer-Aluminium-Lsgg.* konnten gemeinsame *Abscheidungen von Kupfer und Antimon* erhalten werden, die jedoch nicht einheitlich sind, sondern Adern von grauem Sb zwischen roten Kupferkristallen (bezw. Mischkristalle derselben) zeigen. — IV. Die *Herst. von Chromlegierungen* (mit Cu, bezw. Ni) aus weinsauren alkal. Lsgg. gelang nicht. Bei Ggw. von Cu wurde zwar Cr abgeschieden, aber anscheinend nicht in Form von Metall, sondern von Hydroxyd. (Monatshefte f. Chemie 35. 581—601. 12/6. [12/2.*] Graz. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Jul. Obermiller, *Prinzipielle Schwierigkeiten in der Behandlung der Orientierungsfrage*. Vortrag über die verschiedenartigen Einflüsse und Störungen, mit denen bei den *Orientierungserscheinungen* zu rechnen ist. Art und Stärke der „orientierenden“ Substituenten sind in weitem Maße von der Art des ein- und des austretenden Substituenten abhängig, sowie auch von den äußeren Reaktionsbedingungen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 483—85. 10/8. [20/5.] Basel.) JUNG.

H. J. Prins, *Zur Kenntnis der katalytischen Wirkung*. Vf. hat in der gleichnamigen Abhandlung (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 442; C. 1914. I. 2152) irrümlich angegeben, daß MENSCHUTKIN ein Additionsprod., $C_2H_4Br_2, AlBr_3$, gefunden habe. Wie der genannte Autor berichtet, verbindet sich *Äthylenbromid* nicht mit Aluminiumbromid. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 276. 20/8. Zaandam.) POSNER.

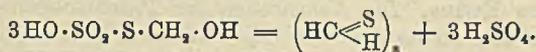
E. Sernagiotto, *Über die Chemie des nascierenden Methylens*. Vf. hat die Prodd. der Einw. von P_2O_5 auf *Methylalkohol* untersucht. Die Rk. zwischen den beiden Substanzen erfolgt stürmisch und unter starker Wärmeentwicklung. Es entstehen gasförmige, fl. und feste KW-stoffe der Zus. $(CH_2)_n$, welche der Olefin- und der Cyclanreihe angehören. Sauerstoffhaltige Verbb., wie sie bei der Einw. von P_2O_5 auf Äthylalkohol auftreten, fehlen vollständig; ebenso fehlt Äthylen. Vf. nimmt an, daß die Rk. sich nach der Gleichung $CH_3 \cdot OH = :CH_2 + H_2O$ vollzieht. Die Olefine bilden sich wahrscheinlich durch Isomerisation von Cyclanen, welche letzteren zu derartigen Umlagerungen geneigt sind. Bezüglich der experimentellen Einzelheiten der Abhandlung muß auf das Original verwiesen werden. (Gazz. chim. ital. 44. I. 587—97. 18/6. Cagliari. Univ.-Lab.) PRAGER.

Alexander Smith und Robert Peyton Calvert, *Die Dissoziationsdrucke von Ammonium- und Tetramethylammoniumhalogenverbindungen, sowie von Phosphoniumjodid und Phosphorpentachlorid*. Die Unters. erstreckte sich auf folgende Verbb. u. Temp. u. Druckbereiche: *Ammoniumbromid* (300—403°, 35—935 mm), *Ammoniumjodid* (310—410°, 48—857 mm), *Ammoniumchlorid* (250—350°, 50—1063 mm), *Tetramethylammoniumchlorid* (190—233,3°, 120—760 mm), *Tetramethylammoniumjodid* (240—307°, 81—799 mm), *Phosphoniumjodid* (19,2—65,7°, 50—900 mm) u. *Phosphorpentachlorid* (90—167°, 18—919 mm). Die Messungen am Phosphorpentachlorid wurden mit dem dynamischen Isoteniskop ausgeführt, alle anderen mit dem statischen Isoteniskop, das eine Druckbest. mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mm er-

mögliche. Zur Temp.-Messung diente ein Platinwiderstandsthermometer (Empfindlichkeit: $\pm 0,1^\circ$). Für die Temp., bei denen die untersuchten Verbb. einen Dissoziationsdruck von 760 mm haben, wurden folgende Werte gefunden: NH_4Br (394,6°), NH_4J (404,9°), NH_4Cl (337,8°), $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ (305,5°), PH_4J (62,6°), PCl_5 (162,8°). (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1363—82. Juli. [8/5.] New York. City. Columbia Univ. NICHOLS Lab. of Inorg. Chem.)

BUGGE.

L. Vanino und A. Schinner, *Über die Einwirkung verschiedener Säuren auf Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Formaldehyd.* Die Untersuchungen von VANINO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3251; C. 1902. II. 1174) u. von SCHMIDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2413; 40. 865; C. 1907. I. 1104) beweisen deutlich die intermediäre Existenz einer *Formaldehydthioschwefelsäure* bei der Thioformbildung aus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und CH_2O . Ein weiteres Argument ist die erst nach mehrstündigem Stehen erfolgende quantitative Abscheidung von *Thioform*. Die Verss. der Vff. haben ergeben, daß die Zers. der Formaldehydthioschwefelsäure nach der von SCHMIDT angegebenen folgenden Formel verläuft:



Die Abscheidung von Thioform aus dem Gemisch von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. u. CH_2O und HCl wird durch Anwendung überschüssiger konz. HCl oder H_2SO_4 beschleunigt. Es wurden Verss. angestellt mit SS. , ob bei Einw. derselben auf $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. und CH_2O Thioformbildung stattfindet oder nicht. Abscheidung von *Thioform* trat ein bei: HF , HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 . Die B. von Thioform in Ggw. von HCl macht die Annahme VORTMANNs (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2307), betreffend den Zerfall der *Thioschwefelsäure* in $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{S}$, illusorisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 26/9. 2562—65. [29/7.])

SCHÖNFELD.

H. I. Schlesinger und A. W. Martin, *Leitfähigkeitsstudien. II. Die Leitfähigkeit einiger Formiate und von Chlorwasserstoff in wasserfreier Ameisensäure. Einige Fälle von anscheinender Übereinstimmung starker Elektrolyte mit dem Massenwirkungsgesetz.* SCHLESINGER u. CALVERT haben gefunden (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 1924; C. 1912. I. 1081), daß die Lsgg. von NH_3 in Ameisensäure den Strom gut leiten, und daß das entstehende Salz dem Massenwirkungsgesetz gut folgt. Um zu untersuchen, ob dies ein einzelner Fall ist oder allgemein für Lsgg. starker Elektrolyte in HCOOH zutrifft, wurden die Lsgg. von *Natriumformiat*, *Kaliumformiat*, *Ammoniumformiat*, *Phenylammoniumformiat* und Chlorwasserstoff in reiner Ameisensäure untersucht, und zwar wurde ihre Leitfähigkeit, D . und Viscosität in einem großen Konzentrationsbereich bei 25° bestimmt. Das Lösungsmittel wurde durch Dest. über Borsäureanhydrid unter vermindertem Druck gereinigt; die reinste Probe besaß eine spezifische Leitfähigkeit von $6,2\cdot 10^{-5}$.

Berechnet man den Dissoziationsgrad des gel. Salzes in der üblichen Weise aus $\frac{\lambda}{\lambda_0}$, so zeigt sich das Massenwirkungsgesetz in allen Fällen bis zur Konzentration von ca. 0,42 hinauf gut bestätigt. Die Dissoziationskonstanten sind in der oben genannten Reihenfolge 0,816, 1,02, 1,23, 0,814 und 0,04. Bei höheren Konzentrationen treten Abweichungen auf; die Konstante sinkt mit wachsender Konzentration, ändert sich also im entgegengesetzten Sinne wie bei wss. Lsgg., wahrscheinlich weil die freie Weglänge der Ionen stärker abnimmt, als nach den Gesetzen der idealen Lsgg. und Gase anzunehmen ist. Berechnet man jedoch den Dissoziationsgrad der gel. Salze unter Berücksichtigung der Viscositätsänderung,

stoffatom haftet. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Unters. der Prodd., die aus Diacetonitrilnatrium und verschiedenen Halogenalkylen entstehen. Von den so entstehenden *Aminoalkylcrotonsäurenitrilen* konnte nur das betreffende Methylprod. rein erhalten werden. Die übrigen wurden ohne weiteres zu *Monoalkylacetessigsäurenitrilen* (α -Cyanketonen) verseift. Es sind dies im Vakuum unzers. destillierbare Fl., die im Gegensatz zum Cyanaceton keine Neigung zur Polymerisation zeigen. Sie haben Enoleharakter u. liefern mit NH_3 die Aminoalkylcrotonsäurenitrile zurück. Sie liefern Phenylhydrazone, die sehr leicht in Aminopyrazole übergehen. Ob mit Hydroxylamin Oxime oder Isoxazolderivate entstehen, ist noch nicht untersucht.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet von E. Marx) *Aminomethylcrotonsäurenitril*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$. Aus Diacetonitrilnatrium und Methyljodid in sd. Bzl. Weiße Nadeln, schiefwinkl. Blättchen oder kurze Prismen aus Chlf. oder Bzl. F. 122—125°; Kp.₁₄ 147°, Kp.₂₁ 152°. Ist identisch mit dem schon bekannten Acetopropiondinitril, wl. in k. W. Wird von h. W. anscheinend leicht zers., ll. in A. u. Ä. — *Methylacetessigsäurenitril*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$. Aus vorstehender Verb. beim Schütteln mit 5-n. H_2SO_4 . Farblose, ziemlich leicht bewegliche Fl. Kp.₁₉ 78°, Kp.₇₄₅ 182—184° unter geringer Zers. Unbegrenzt mischbar mit A., Ä., Bzl. u. Chlf. D.₄²⁰ 0,9769, $n_{\text{D}}^{16,8} = 1,4238$; ll. in verd. k. Laugen. Liefert mit wss. oder alkoh. NH_3 vorstehende Verb. zurück. Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ (?). Entsteht als Nebenprod. beim Schütteln von rohem Aminomethylcrotonsäurenitril mit verd. Mineralsäure. Hellgelbes, schwach hygroskopisches Pulver. Bräunt sich gegen 270°. Sintert über 275°. Wird über 280° schwarz, ohne zu schm. Methylacetessigsäurenitril liefert mit Diäthylamin eine zerfließliche, krystallinische Verb., die nicht isoliert werden konnte. Mit Piperidin entsteht ein *Piperidinadditionsprod. des Methylacetessigsäurenitrils*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_2 = \text{C}_5\text{H}_7\text{ON} + \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$. Dickfl., goldgelbes, angenehm riechendes Öl. Kp.₂₃ 153—155°, $n_{\text{D}}^{19,4} = 1,4944$. — *Semicarbazon des Methylacetessigsäurenitrils*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NHCONH}_2) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$. Farblose Nadeln aus verd. A., F. 153°, swl. in k. W., unl. in Ä. Eine Umlagerung in das isomere Aminopyrazol war nicht zu erreichen.

(Bearbeitet von G. Warnecke und L. Schmidt.) *Aminoäthylcrotonsäurenitril*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CN}$. Aus Diacetonitrilnatrium u. Äthyljodid. Konnte nicht rein erhalten werden. Liefert beim Schütteln mit k. verd. Schwefelsäure *Äthylacetessigsäurenitril*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CN}$. Farblose Fl., Kp.₁₈ 84°, Kp.₇₆₀ ca. 188—192°, D.¹⁹ 0,9555, ll. in verd. Alkalilaugen. Ziemlich beständig gegen sd., verd. Schwefelsäure. Bei der Darst. dieses Nitrils entsteht als Nebenprod. eine Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$ (?). Bräunlichgelb oder rosa gefärbtes Pulver. Beginnt bei 255° zu sintern. F. 279° unter Schwarzfärbung, unl. in Ä., A., W., Chlf., Bzl. u. Eg. Teilweise l. in Anilin. Verliert beim Erhitzen im Toluolbad $\frac{1}{4}$ Mol. W. — *Semicarbazon des Äthylacetessigsäurenitrils*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ON}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NHCONH}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CN}$. Büschelförmig verwachsene Nadelchen aus A., F. 160°.

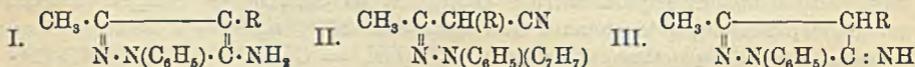
(Bearbeitet von L. Kraft.) *Amino-n-propylcrotonsäurenitril*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CN}$. Aus Diacetonitrilnatrium und n-Propyljodid in Bzl. bei 60—90°. Braunrotes Öl. Wurde nicht rein dargestellt. Liefert beim Schütteln mit k. 20%ig. H_2SO_4 *n-Propylacetessigsäurenitril*, $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CN}$. Farblose Fl. Kp.₁₇ 100°, Kp.₈₀ 110—111°, $n_{\text{D}}^{25} = 1,4310$ —1,4313. Auch bei der Darst. dieses Körpers entsteht ein gelbliches, amorphes Pulver als Nebenprod. (F. über 350° unter Schwarzfärbung) das nicht analysiert wurde. *Semicarbazon des n-Propylacetessigsäurenitrils*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ON}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NHCONH}_2) \cdot \text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{CN}$. Weiße, rechteckige Tafeln oder büschelförmig verwachsene Prismen aus A., F. 166°.

(Bearbeitet von W. Schenke und F. Meyer.) *Aminoallylcrotonsäurenitril*,

$C_7H_{10}N_2 = CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CN$. Aus Acetodinitrilsodium u. Äthyljodid in w. Bzl. Dunkelrotes Öl. Wurde nicht rein dargestellt. Liefert beim Schütteln mit k. verd. H_2SO_4 *Äthylacetessigsäurenitril*, $C_7H_9ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CN$. Gelbliches Öl. $Kp_{11} 91-93^\circ$, $n_D^{18} = 1,4545$. — *Semicarbazon*, $C_8H_{12}ON_4 = CH_3 \cdot C : N \cdot NHCONH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH : CH_2) \cdot CN$. Weiße, vier-eckige Blättchen. F. 159° . — *Aminobenzylcrotonsäurenitril*, $C_{11}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C(NH_2) : C(C_6H_5) \cdot CN$. Aus Diacetoneitrilsodium und Benzylchlorid in Bzl. Dickfl., dunkles Öl. Wurde nicht rein gewonnen. Liefert beim Schütteln mit konz. Salzsäure *Benzylacetessigsäurenitril*, $C_{11}H_{11}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Farbloses Öl. $Kp_{13} 159^\circ$, $Kp_{10} 179,5^\circ$, $D_{20} 1,0712$, $n_D = 1,526-1,528$. Liefert mit Hydroxylamin eine *Verb. C₁₁H₁₂ON₂* (*Oxim des Benzylacetessigsäurenitrils* oder *Methylbenzylaminopyrazol*). Weiße Nadelbüschel aus A., F. 76° . — *Semicarbazon des Benzylacetessigsäurenitrils*, $C_{12}H_{14}ON_4 = CH_3 \cdot C : N \cdot NHCONH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$. Weiße, anscheinend rechteckige Blättchen aus A., F. 168° . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 189—222. 20/8. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

Ernst Mohr, *Über 4-Alkyl-5-aminopyrazole*. Die vorliegende Arbeit behandelt die unbeständigen Phenylhydrazone der im vorstehenden Referat beschriebenen Monoalkylacetessigsäurenitrile. Die von BOUVEAULT (C. r. d. l'Acad. des sciences 111. 572) gemachte Angabe, daß nur die in α -Stellung dialkylierten α -Cyanketone Phenylhydrazone liefern, ist dahin zu berichtigen, daß die Phenylhydrazone der monoalkylierten α -Cyanketone zwar unbeständig, aber doch bei Ausschluß von SS. leicht isolierbar sind. Mit SS. gehen die Phenylhydrazone leicht in die Aminopyrazole (I.) über. Das Benzylphenylhydrazon des Äthylacetessigsäurenitrils (II.)



läßt sich natürlich nicht umlagern, sondern wird gespalten. Ob es sich bei den hier beschriebenen Verb. um wahre Aminopyrazole (I.) oder um Iminopyrazolone (III.) handelt, ist nicht sicher festgestellt. Die hier beschriebenen alkylierten Aminopyrazole sind identisch mit den aus den alkylierten Pyrazolonen früher erhaltenen Verb. Daraus folgt, daß bei der Alkylierung des Acetodinitrils das Alkyl an das α -Kohlenstoffatom tritt.

Experimenteller Teil. (Bearbeitet von E. Marx.) *1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-aminopyrazol*, $C_{11}H_{13}N_3$ (I., $R = CH_3$). Aus Aminomethylcrotonsäurenitril oder Methylacetessigsäurenitril mit Phenylhydrazin. Farblose Krystalle aus W., F. 105 bis 106° , $Kp_{20} 206,5^\circ$, $Kp_{753} 336-338^\circ$, wl. in k. W., ll. in A. u. Ä. Anscheinend monokline, rechteckige oder sechseckige Tafeln aus A. + Ä., unl. in verd. Laugen, ll. in verd. SS. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 wird mit Natriumnitrit gelb und beim Erwärmen mit W. blutrot. — $C_{11}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Farblose Nadeln mit $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O aus A. mit feuchtem Ä. Sintert bei 65° . F. $70-71^\circ$. F. nach dem Entwässern in Exsiccator 155° , sil. in W. — $(C_{11}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Orange gelbe Nadeln oder dunkelbraune Prismen, F. $192-193^\circ$. Wird von h. W. zers. — Sulfat. Farblose Nadeln, F. 190° , zwl. in W. — Pikrat, $C_{17}H_{16}O_7N_6$. Grünlichgelbe Nadelchen aus verd. A. Erweicht bei 135° . F. 137° . Verpufft auf dem Platinblech, wl. in W. Das Acetat wird von W. zerlegt. — *Benzoylverb.*, $C_{18}H_{17}ON_3$. Weiße Nadelchen aus verd. A. oder Bzl., F. 196° , l. in verd. H_2SO_4 . — *Benzalverb.*, $C_{18}H_{17}N_3$. Gelbe Nadeln aus A. Erweicht bei 85° . F. 88° , unl. in W., ll. in A. und Ä.

(Bearbeitet von G. Warnecke und L. Schmidt.) *Benzylphenylhydrazon des Äthylacetessigsäurenitrils*, $C_{19}H_{21}N_3$ (II., $R = C_2H_5$). Aus Äthylacetessigsäurenitril

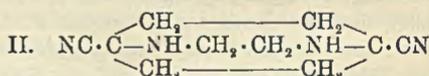
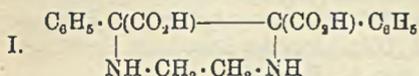
und Benzylphenylhydrazin in sd. A. Weiße, beiderseits zugespitzte mkr. Prismen aus Ä., F. 97°. Wird beim Erwärmen mit verd. HCl wieder gespalten. — *Phenylhydrazon des Äthylacetessigsäurenitrils*, $C_{12}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$. Aus den Komponenten beim Erwärmen. Hellgelbe, zu Büscheln zugespitzte Prismen aus verd. A., F. 73—74°, sl. in A. Verschmiert schnell auch im Vakuum. Citronengelb l. in konz. HCl. Beim Kochen verschwindet die Farbe teilweise. Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge eine noch nicht näher untersuchte Verb. $C_{12}H_{15}N_3$ (?). Hellgelbe Prismen, F. 74—76°. — *1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-aminopyrazol*, $C_{12}H_{15}N_3$ (I, R = C_2H_5). Aus dem Phenylhydrazon des Äthylacetessigsäurenitrils beim Kochen mit verd. Salzsäure. Entsteht auch direkt aus Äthylacetessigsäurenitril und Phenylhydrazin bei Ggw. von Eg. Fast farblose Prismen oder rhombenförmige Tafeln aus Ä., F. 53°, Kp.₁₄ 198°, Kp.₂₀ 212°, Kp.₇₆₃ 341—343°, ll. in verd. SS. u. Laugen, sl. in A. u. Ä. Krystallisiert aus Bzl. in vier oder sechsseitigen Tafeln mit $\frac{1}{8}$ Mol. Krystallbenzol vom F. 91°. Die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit Natriumnitrit gelb, beim Erwärmen blutrot. Mit W. gibt diese Lsg. einen gelben Nd. — $C_{12}H_{15}N_3$, HCl. Weiße Nadelchen aus W., F. 194—195°, sl. in W. und A. Die wss. Lsg. reagiert stark sauer, unl. in Ä. — $C_{12}H_{15}N_3$, $AgNO_3$. Prismen aus W. Ballt sich bei ca. 150° zusammen. F. 162—163° unter Schwarzfärbung. — $C_{12}H_{15}N_3$, $AgNO_3$ + $\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln aus W., F., lufttrocken, 97—98°, nach dem Trocknen im Exsiccator F. 128° (bei 115° Zusammenballen). — *Benzoylverb. des Phenylmethyläthylaminopyrazols*, $C_{18}H_{19}ON_3$. Aus der Base beim Erwärmen mit Benzoylchlorid in Bzl. Weiße Blättchen aus A., F. 233°.

(Bearbeitet von L. Kraft.) *Phenylhydrazon des n-Propylacetessigsäurenitrils*, $C_{15}H_{17}N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH(C_3H_7) \cdot CN$. Weiße Prismen aus verd. A., F. 64°. Verschmiert sehr schnell. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure *1-Phenyl-5-methyl-4-n-propyl-5-aminopyrazol*, $C_{15}H_{17}N_3$ (I, R = C_3H_7). Weiße, blättrige Krystallmasse, F. 55°, ll. in Bzl., A. und Ä., ll. in verd. SS., unl. in Alkali, l. in konz. Ammoniak. — $C_{15}H_{17}N_3$, HCl. Weiße, rechteckige Tafeln aus W., ll. in W. — *Benzoylverb.*, $C_{20}H_{21}ON_3$. Aus der Base und Benzoylchlorid in Bzl. Weiße Flocken aus A., F. 150°.

(Bearbeitet von W. Schenke und F. Meyer.) *Phenylhydrazon des Allylacetessigsäurenitrils*, $C_{13}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH(C_3H_5) \cdot CN$. Büschel weißer, zugespitzter Prismen aus A., F. 60°. Verschmiert schnell. — *Phenylhydrazon des Benzylacetessigsäurenitrils*, $C_{17}H_{17}N_3 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NHC_6H_5) \cdot CH(C_7H_7) \cdot CN$. Gelbliche Nadelchen aus A., F. 112°. Verschmiert schnell. Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure oder Lauge *1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-aminopyrazol*, $C_{17}H_{17}N_3$ (I, R = $CH_2 \cdot C_6H_5$). Krystalle aus Ä., F. 76°, Kp.₁₃ 259—260°, sl. in A. und Ä., ll. in SS., l. in sehr verd. Laugen. — $C_{17}H_{17}N_3$, HCl. Weiße Nadeln aus verd. Salzsäure, F. 189°. Wird von W. zerlegt. — $C_{17}H_{17}N_3$, $AgNO_3$. Weiße Nadeln. Beginnt bei 167° zu schrumpfen. F. 171° unter Braunfärbung. — *Benzoylverb.*, $C_{24}H_{21}ON_3$. Weiße Blättchen aus A., F. 178°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 223—56. 20/8. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

N. Schlesinger, *Über Äthylen- und Pentamethylen-bis- α -iminosäuren*. (Vgl. SCHLESINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1486; C. 1912. II. 115.) In Fortführung der früheren Unters. werden einige neue Äthylen-bis- α -iminosäuren und Pentamethylen-bis- α -iminosäuren beschrieben. — *Äthylen-bis- α -imino-octansäure*, $C_8H_{13} \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot C_6H_{13}$. Aus salzsaurem Äthylendiamin, KCN und Önanthol in wss.-alkoh. Lsg. Öl. — $C_{18}H_{34}N_4$, 2HCl. — *Diamid*, $C_{18}H_{38}O_2N_4$. Aus dem salzsauren Nitril mittels konz. H_2SO_4 . Krystalle aus absol. A., F. 175,6—176,6° (Zers.); l. in absol. A., unl. in W. — $C_{18}H_{38}O_2N_4$, 2HCl. Krystalle aus alkoh. HCl oder Aceton. — Die freie S. wird durch Kochen

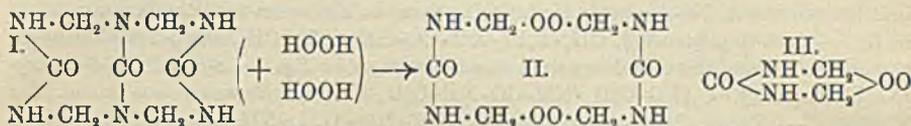
des Nitrils mit konz. H_2SO_4 u. rauch. HCl erhalten. Fester Körper, unl. in neutralen Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{30}O_4N_2, 2HCl$. Krystalle aus Methylalkohol + rauchender HCl . — 2,3-Diphenylpiperazin-2,3-dicarbonssäure (I). Dinitril, $C_{18}H_{16}N_4$. Aus salzsaurem Äthylendiamin, KCN u. Benzil in W. + Methylalkohol. Krystalle aus Methylalkohol, schm. bei 123° zu einer trüben Fl.; ll. in h. Methylalkohol und A., jedoch wirken diese beiden Lösungsmittel zersetzend. Unter Umständen wird aus der alkoh. Lsg. eine krystallinische Substanz vom F. $248-249^\circ$ erhalten, deren Analyse auf die Formel: 1 Nitril + 1 Mol. A. ($C_{18}H_{16}N_4 + C_9H_6O$) deutet. Aus Methylalkohol wird die entsprechend zusammengesetzte Verb. $C_{18}H_{16}N_4 + CH_4O$ gewonnen. — Die freie S. entsteht bei der Einw. von H_2SO_4 (1 g W. auf 15 g konz. H_2SO_4) auf das Nitril. Amorph, ll. in Alkalien. — $C_{18}H_{18}O_4N_2, 2HCl$. Nadeln. — $Cu \cdot C_{18}H_{16}O_4N_2$. Hellblau; 1 g löst sich in ca. 250 ccm sd. W., unl. in W., scheint sich beim Kochen der wss. Lsg. zu zers. — Dinitril, $C_{10}H_{14}N$ (II). Aus 1,4-Cyclohexandion, KCN und salzsaurem Äthylendiamin in W. Weißer Nd., zers. sich gegen 110° ; unl. in W., Methylalkohol, Ä., Bzl., verd. HCl . Wird beim Erhitzen mit rauchender HCl in Äthylendiamin, HCN und Cyclohexandiol gespalten. Gibt beim Verseifen mit konz. H_2SO_4 geringe Mengen einer in W. unl. S., deren Chlorhydrat in W. sl. ist.



Pentamethylen-bis- α -iminoisobuttersäure, $(CH_3)_2C(CO_2H) \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot C(CO_2H) (CH_3)_2$. Dinitril, $C_{18}H_{24}N_4$. Aus KCN, salzsaurem Cadaverin und Aceton in W. unter gleichzeitigem Zusatz von Ä. Krystalle, F. $46-47^\circ$; sl. in Ä., ll. in A.; swl. in W. — $C_{18}H_{24}N_4, 2HCl$. Farblos, sl. in W. — Die freie S. entsteht aus dem salzsauren Nitril mittels rauchender HCl . Krystalle mit 1 Mol. W. aus W., ll. in W. — $3Cu \cdot C_{18}H_{24}O_4N_2 + C_{18}H_{26}O_4N_2$. Dunkelblaue Krystalle. — Dimethylester, $C_{15}H_{30}O_4N_2$. Dünfl. Öl, $Kp_{14} 193^\circ$; ll. in A., Ä., W.; $D_{20}^{20} 1,0035$; $n_D^{20} = 1,4538$. — Pentamethylen-bis- α -iminopropionsäure, $CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_3$. Das Nitril entsteht glatt, liefert aber bei der Verseifung viel harzige Prodd. Die freie S. krystallisiert aus wss. A. mit 1 Mol. W., schm. wasserfrei auch nicht oberhalb 300° und ist in W. sl. — Pentamethylen-bis- α -iminophenyllessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot C_6H_5$. Dinitril, $C_{21}H_{24}N_4$. Aus salzsaurem Cadaverin u. KCN in wss. Methylalkohol mittels Benzaldehyd in Methylalkohol. Öl. — $C_{21}H_{24}N_4, 2HCl$. Zers. sich im zugeschm. Capillarrohr bei ca. 141° ; l. in W. u. Methylalkohol. — Die freie S. wird durch Verseifen des salzsauren Dinitrils mittels rauchender HCl erhalten. Krystalle aus W., schin. nicht bei 300° , swl. in sd. W. (ca. $3\frac{1}{2}$ g in 1000 ccm), unl. in A. u. Ä. — $C_{21}H_{26}O_4N_2, H_2SO_4$. Krystalle, swl. — $C_{21}H_{26}O_4N_2, 2HCl + H_2O$. Krystalle aus HCl , sl. in W. — $Cu \cdot C_{21}H_{24}O_4N_2 + 2H_2O$. Hellblaue Krystalle aus 80% A., unl. in absol. A., wl. in 80% ig. A., wird durch W. zers. — Diäthylester, $C_{25}H_{34}O_4N_2$. Hellgelbes Öl, läßt sich nicht destillieren, unl. in W., ll. in Ä., $D_{20}^{20} 1,0775$, $n_D^{20} = 1,5247$. — $C_9H_{14}O_4N_2, 2HCl$. Krystalle, ll. in W. — Dimethylester, $C_{23}H_{30}O_4N_2$. Dickfl., hellgelbes Öl, ist nicht destillierbar; unl. in W., ll. in Ä., $D_{20}^{20} 1,1087$, $n_D^{20} = 1,5353$. — Äthylen-bis- α -iminoisobuttersäure, $(CH_3)_2C(CN) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C(CN)(CH_3)_2$. Dinitril, $C_{10}H_{18}N_4$. Platten; F. $55-56^\circ$; l. in W., A., Ä. — $C_{10}H_{18}N_4, H_2SO_4$. Unl. in W., Methylalkohol. — Dimethylester, $C_{12}H_{24}O_4N_2$. Krystalle; F. $39-40^\circ$; $Kp_{25} 170^\circ$; zers. sich teilweise beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck. — $C_{12}H_{24}O_4N_2, 2HCl$. In W. und Methylalkohol l., weniger in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2406—17. 26/9. [6/6.] Petersburg. Polytechnikum.)

SCHMIDT.

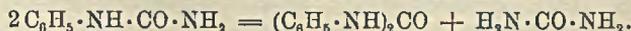
C. von Girsewald und H. Siegens, *Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffperoxyds. II. Tetramethyldiperoxyddicarbamid* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 2571; C. 1912. II. 1427). Läßt man eine Lsg. von Harnstoff in 35%ig. Formaldehyd-lsg. längere Zeit stehen, so scheidet sich eine amorphe Substanz aus von der Zus. $C_7H_{12}N_6O_3 + 0,4CH_2O + 1,2H_2O$, d. h. eine Verb. von 3 Mol. Carbamid auf 4 Mol. CH_2O (I.). Fügt man jedoch zu der Lsg. der beiden Verb. einen Tropfen konz. HNO_3 , so erstarrt die Lsg. unter starker Wärmeentw. zu einer weißen harten M. Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Kondensationsprod. ist in konz. HNO_3 oder H_2O_2 unl., löst sich jedoch leicht in einem Gemisch von HNO_3 und H_2O_2 . Aus dieser Lsg. scheidet sich allmählich das Peroxyd in nadelförmigen Krystallen aus. Für die Darst. dieses Tetramethyldiperoxyddicarbamids (II.) wird Harnstoff ($\frac{1}{2}$ Mol.) in einem Gemisch von 120 g 30%ig. H_2O_2 und (1 Mol.) Formaldehydlsg. gel. und unter Kühlung mit HNO_3 (D. 1,4) versetzt. Nach Hinzufügen von W. werden die Krystalle abfiltriert; unl. in W., A., CH_3OH , Chlf., Py usw., l. in konz. HNO_3 und H_2SO_4 ; mit konz. HCl schon in der Kälte Cl-Entw. Beim Kochen mit verd. SS. tritt Spaltung in H_2O_2 , CH_2O und Harnstoff, resp. CO_2 und NH_3 ein; desgleichen beim Kochen mit Alkalien, wobei $HCOOH$, resp. Formiate entstehen.



Die Annahme des halben Mol.-Gew. würde ein Peroxyd der Formel III. ergeben; die Frage konnte durch Best. der Molekulargröße nicht ermittelt werden, da es an einem geeigneten Lösungsmittel fehlte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2464 bis 2469. 26/9. [22/7.] Techn.-chem. Inst. Kgl. Techn. Hochschule Berlin.) SCHÖNF.

R. Stollé und M. Luther, *Über Dimethyloxanilid*. Die von BISCHOFF und FRÖHLICH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3979; C. 1907. I. 154) aus Oxalsäuredimethylester und Methylanilin erhaltene Verb. war kein oder nur sehr unreines Dimethyloxanilid. Dasselbe ($C_{11}H_{16}O_2N_2$) entsteht aus Oxalylchlorid und Methylanilin. Feine Nadeln aus A., F. 110°, zwl. in k. A., wl. in Ä. und h. W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 275—76. 20/8. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Adolf Sonn, *Über die Darstellung symmetrisch substituierter Harnstoffe*. In der aromatischen Reihe lassen sich symm. disubstituierte Carbamide durch Erhitzen von Harnstoff mit primären Aminen gewinnen. Es hat sich nun gezeigt, daß diese Rk. viel leichter und bequemer zu bewirken ist durch Erhitzen der beiden Komponenten in Eg.-Lsg. 2 Mol. primäres Amin liefern mit 1 Mol. Harnstoff beim Eindampfen mit etwas Eg. unter NH_3 -Abspaltung Dialkylharnstoff in fast quantitativer Ausbeute: $2R\cdot NH_2 + H_2N\cdot CO\cdot NH_2 = CO(NH\cdot R)_2 + 2NH_3$. Wenn das Amin im Überschuß vorhanden ist, bewirkt der Eg. auch Acetylierung. Diese Methode hat den Vorteil, daß man nicht auf die Einhaltung einer bestimmten Temp. zu achten hat, daß ferner die Rk. sich in Lsg. abspielt und bei niedriger Temp.; die Prodd. sind reiner, die Ausbeuten besser. — Auch Monoalkylharnstoff wird durch Erhitzen in Eg. in symm. Dialkylharnstoff umgewandelt, z. B.:



An Stelle von Harnstoff läßt sich auch Rhodanammium verwenden.

Wichtiger noch ist das Verf. für die Gewinnung von symm. Harnstoffen mit verschiedenen Alkylgruppen. Direkt aus den Aminen und Harnstoff in Eg. erhält

man ein Gemisch der symm. Harnstoffe. Man gewinnt sie aber leicht, wenn man auf Monoalkylharnstoff ein primäres Amin bei Ggw. von Eg. einwirken läßt, z. B.:

$$C_3H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + H_2N \cdot C_2H_5 = NH_3 + C_3H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5.$$

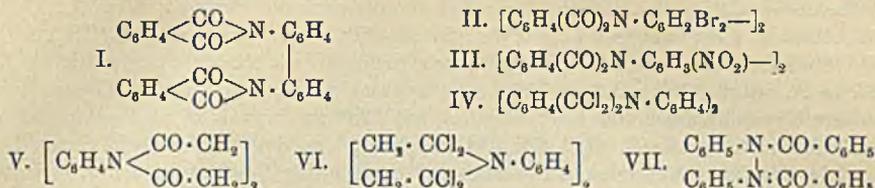
Zweckmäßig verwendet man nur so viel Eg., wie zur Salzbildung desamins notwendig ist, und als Verdünnungsmittel A. Bei der Darst. von rein aliphatisch substituierten Abkömmlingen ist ein Überschuß von Eg. noch schädlicher. Unter Umständen reagiert nur ein Mol. desamins mit dem Harnstoff. So wurde aus Aminoazobenzol und Harnstoff das monosubstituierte Carbamid, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, in reichlicher Menge erhalten. Ist die Aminogruppe zu schwach basisch, so findet keine Substitution statt (Glykokoll, Anthranilsäure, o-Nitranilin). — Für die Umsetzung sind nur primäre Amine geeignet; Verss. mit sekundären schlagen fehl. — Mit anderen SS., z. B. Ameisensäure, Oxalsäure, konz. HCl war nicht die gleiche Wrkg. wie mit Eg. zu erzielen. Ebenso gelang es nicht, die Rk. auf Thioharnstoff und Guanidin auszudehnen.

Symm. Diphenylharnstoff, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, durch Eindampfen von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Harnstoff in Eg.; Nadeln; F. 235°; Ausbeute theoretisch. Das Prod. erhält man auch beim Erhitzen von Anilin mit Semicarbazidchlorhydrat und wasserfreiem Na-Acetat oder mit Urethan in Eg. oder mit Rhodanammonium in Eg. — *Di-o-tolyharnstoff*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, aus o-Tolyharnstoff, sowie aus o-Toluidin und Harnstoff durch Erhitzen in Eg. — *Symm. Di-[4-äthoxyphenyl]-harnstoff*, $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, Prismen aus absol. A.; F. 225°. — *Symm. Di-[4-oxypheyl]-harnstoff*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$; schm. nicht, färbt sich von ca. 230° an dunkel. — *Di-α-naphtylharnstoff*, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$; aus α-Naphtylamin u. Harnstoff; Nadeln aus sehr viel h. A.; schm. gegen 290°. — *Symm. Phenyl-o-tolyharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, durch Erhitzen von o-Tolyharnstoff und Anilin oder von Phenylharnstoff und symm. Di-o-tolyharnstoff. Die Trennung ist schwierig; F. wahrscheinlich 212°. — *Symm. Phenyläthylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$, man neutralisiert alkoh. Äthylamin mit Eg. u. dampft mit Phenylharnstoff ein; Blättchen aus viel h. W.; F. 104°. — *Symm. Phenylmethylharnstoff*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$, durch Eindampfen von Methylharnstoff u. Anilin in A. u. etwas Eg.; Krystalle aus W.; F. 151—152°. — *[Benzolazophenyl]-harnstoff*, $C_6H_5 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, durch Eindampfen von Aminoazobenzol in Eg. und Kaliumcyanat in wenig W.; Krystalle aus 30 Tln. h. A.; orangefote Blättchen oder Prismen; F. 223—224°; zll. in Aceton u. Essigester; swl. in h. W. und Bzl.; so gut wie unl. in Ä. und Lg. Fällt aus der roten Lsg. in konz. H_2SO_4 durch W. wieder aus. Bildet mit konz. HCl ein dunkelrotes, wl. Salz, das durch W. hydrolysiert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2437—43. 26/9. [1/7.] Königsberg i. Pr. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

Ernst Simonyi, *Über die Einwirkung des Hydrazobenzols auf einige organische Säuren und Säureanhydride*. *Diphthalylbenzidin* (I.), erhalten durch Erhitzen von *Hydrazobenzol* mit *Phthalsäureanhydrid* auf 200° im Bombenrohr; citronengelbe Krystalle aus A., sd. Anilin oder Nitrobenzol; F. über 360°, wobei eine blaue M. entsteht, welche nach Zers. im Vakuum sublimiert; die gleiche Verb. entsteht durch Erhitzen von *Benzidin* und *Phthalsäureanhydrid* auf 200°. Bei der Kondensation des Hydrazobenzols geht dieses in *Benzidin* über (vgl. BANDROWSZKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 1181). *Bromderivat* (II.), erhalten durch Erhitzen von *Diphthalylbenzidin* mit überschüssigem Br; F. über 340°. — *Nitroderivat*, $C_{22}H_{14}N_4O_3$ (III.), erhalten durch Nitrierung des *Diphthalylbenzidins* mit rauchender HNO_3 ; lichtgelbe Krystalle; Lsg. in konz. h. KOH oder H_2SO_4 rot; F. 240°. — Beim Erhitzen mit HNO_3 bildet sich *Phthalsäure*. — *Chlorderivat* (IV.). Durch Erhitzen der *Benzidin-*

verb. mit PCl_5 auf 250° ; hellgelbe Krystalle aus Anilin; F. über 350° . — *Disuccinylbenzidin*, $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (V.), erhalten durch Erhitzen von Hydrazobenzol u. *Bernsteinsäureanhydrid* bis auf 180° im Bombenrohr, bezw. von Benzidin u. Bernstein-



säureanhydrid; nadelartige Krystalle aus Nitrobenzol, kleine Krystalle aus Anilin; F. 335° ; Lsg. in konz. HNO_3 gelb; sublimiert nach dem Schmelzen. Beim Nitrieren mit Eg. und rauchender HNO_3 bildet sich ein *Dinitroderivat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8$, beide Nitrogruppen im Benzidinrest; orangegelbe Krystalle aus Anilin + A.; l. in KOH und H_2SO_4 ; F. 140° ; bei der Oxydation mit HNO_3 bildet sich *Bernsteinsäure*. — *Tetrabromderivat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Br}_4$; rotbraune Krystalle aus Eg.-Nitrobenzol, F. 375° . — *Chlorderivat*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Cl}_8$ (VI.); eigelbe Krystalle aus Anilin-A.; F. 162° . — *Dibenzoyldiphenylhydrazin* (VII.), erhalten durch Erhitzen von Hydrazobenzol mit *Benzoessäureanhydrid* auf 140° ; die rotbraune M. wird mit verd. A., dann mit Na_2CO_3 gewaschen; Krystalle aus A.-PAe. oder aus Ä.-PAe.; werden beim Erhitzen schwarz und geben eine harzartige M., wl. in Ä., l. in A.; je nach der Kondensationstemp. erhält man goldgelbe bis dunkelrote Krystalle; F. 55° ; Lsg. in verd. Essigsäure oder H_2SO_4 rot. Aus Benzoessäureanhydrid und Benzidin entsteht beim Erhitzen eine *Verb.* vom F. 352° , weiße Krystalle aus Nitrobenzol. — *Nitroverb.*, $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8 = [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)]_2$; zinnoberrote Krystalle, F. 140° aus A.; Lsg. in SS. und Basen gelb; die Krystalle sind sublimierbar. — *Chlorderivat*, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$; olivenfarbige Krystalle aus Ä.-PAe.; F. 85° ; Lsg. in Ä. dunkelrot, in A. tiefgrün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2657—63. 26/9. [15/7.]) SCHÖNFELD.

William J. Karstake und Ralph C. Huston, *Die Nitrosulfonsäuren des p-Xylols*. Von den bei der Einw. von Salpetersäure auf *p-Xylolsulfosäure* entstehenden 3 Nitrosulfonsäuren werden *6-Nitro-* u. *3-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfosäure* in ziemlich guter Ausbeute erhalten, während *5-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfosäure* nur in sehr geringer Menge gebildet wird. Bei den Verss. zur Nitrierung des Sulfochlorids des *p-Xylols* wurde nur *3-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfosäurechlorid* in geringer Ausbeute erhalten. Nitro-*p-xylol* wird nur schwierig sulfoniert. Verss., die Sulfonierung mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. zu erreichen, hatten keinen Erfolg. Chlorsulfonsäure wirkt auf Nitro-*p-xylol* bei $80\text{--}100^\circ$ in der Weise ein, daß es zu ungefähr gleichen Beträgen *6-Nitro-* und *5-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfosäurechlorid* liefert; daneben bilden sich harzige Massen. Von den genannten Sulfochloriden ist das letztere weniger l. als das erstere; es kann von diesem durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. und PAe. getrennt werden. Die Konstitution der untersuchten SS. wurde dadurch ermittelt, daß sie zu den entsprechenden *Aminosulfosäuren* reduziert u. deren Eigenschaften mit denen der von NOLTING u. KOHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 141) beschriebenen Aminosulfosäuren verglichen wurden. Es gelang nicht, *3-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfosäure* mit H_2S in alkoh. Lsg. zu reduzieren. Bei Verwendung von Stannochlorid u. HCl wird die gebildete Aminosäure sofort hydrolysiert. Aus dem Gemisch der K-Salze der Nitrosulfonsäuren u. PCl_5 entsteht hauptsächlich *3-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfochlorid*, daneben etwas *5-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfochlorid*; die Mutterlauge liefert nach wochenlangem Stehen ein Gemisch der ersten

Verb. mit 6-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfochlorid. Aus dem zurückbleibenden Öl entsteht mit Ammoniumhydroxyd p-Xylolsulfamid.

Experimenteller Teil. Derivate der 6-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfosäure: *Sulfochlorid*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2 \cdot SO_2Cl$; regul.-rhomboedrische Prismen, l. in Ä., Chlf., CCl_4 , Bzl. u. CS_2 ; weniger l. in PAe., F. 60–61°. — *Sulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2 \cdot SO_2OH \cdot H_2O$, aus dem Sulfochlorid durch Erhitzen am Rückflußkühler, l. in A., unl. in Ä., Chlf., CCl_4 , Bzl. u. CS_2 , sehr hygroskopisch, von bitterem Geschmack; verliert Krystallwasser bei 100°, beginnt bei 128° zu verkohlen und schm. selbst bei 200° nicht. — *Amid*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_2NH_2$, aus dem Sulfochlorid durch Behandeln mit überschüssigem Ammoniumhydroxyd unter Erwärmen, feine, prismatische Platten, l. in A., Ä., Chlf., unl. in W.; F. 172–173°. — *Anilid*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_2HNC_6H_5$; aus dem Sulfochlorid durch Behandeln mit überschüssigem Anilin in CCl_4 -Lsg.; feine Nadeln, F. 143–144°, l. in A., Ä., Chlf., CCl_4 , unl. in W. — *Phenylester*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_2C_6H_5$; aus Sulfochlorid, Phenol und Pyridin; F. 117 bis 118°, zl. in Chlf., CCl_4 u. Bzl., unl. in W. — Na-Salz, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3Na \cdot 2H_2O$, prismatische Platten, l. in A., bei 108° wasserfrei. — K-Salz, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3K \cdot H_2O$, etwas weniger l. als das Na-Salz. — Ca-Salz, $[C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3]_2Ca \cdot 4H_2O$, farblose Krystalle, weniger l. als das Ca-Salz der 3-Nitrosulfosäure u. etwas mehr l. als das der 5-Nitrosulfosäure, zl. in A., wird vollständig entwässert durch 10-stdg. Erhitzen auf 200°. — Ba-Salz, $[C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3]_2Ba \cdot 2H_2O$; zl. in h. A.; das 1. Mol. W. wird bei 105° abgegeben, das 2. nach 6-stdg. Erhitzen auf 200°. — Ag-Salz, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3Ag \cdot H_2O$, spitze Tafeln, swl. in A.; bei 100° wasserfrei, lichtempfindlich.

Derivate der 3-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfosäure. *Sulfochlorid*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_2Cl$; aus einem Gemisch von Ä. und PAe. in rhomboedrischen Prismen, F. 109,5–110,5°; von allen Sulfochloriden am wenigsten l. in Ä., Chlf., CCl_4 , Bzl. und PAe. — *Sulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_2OH$, aus dem Sulfochlorid durch Erhitzen mit W. am Rückflußkühler; längliche Platten, F. 100° (über NaOH getrocknet), 143–145° (durch 24-stdg. Erhitzen auf 108° entwässert); weniger l. in konz. HCl als in W., zl. in A., unl. in Ä., Chlf., CCl_4 , CS_2 , PAe., Bzl.; hygroskopisch. — *Amid*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_2NH_2$; flache, glänzende Nadeln, F. (nach Umkrystallisieren aus 50% ig. A.) 191–192°. — Anilid, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2 \cdot SO_2HNC_6H_5$, lange, flache Nadeln, F. 181,5–182,5°, unl. in W., etwas weniger l. in organischen Lösungsmitteln als das vorhin beschriebene Anilid. — Phenylester, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2 \cdot SO_2C_6H_5$; farblose Prismen, F. 83–83,5°, Löslichkeit wie vorhin beschriebener Phenylester. — Na-Salz, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3Na \cdot 2H_2O$, hellgelbe, prismatische Blättchen, beim Erhitzen auf 108° entwässert. — K-Salz, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3K \cdot H_2O$; farblose, nadelförmige Krystalle, etwas weniger l. als das Na-Salz; verliert alles Krystallwasser bei 200°. — Ca-Salz, $[C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3]_2Ca \cdot 3H_2O$; schwachgelbliche Krystalle, löslicher als das Ca-Salz der isomeren SS. u. das Ba-Salz derselben S.; nur wenig l. in A.; 1 Mol. Krystallwasser wird nach 3-stdg. Erhitzen auf 108° abgegeben, die beiden anderen erst nach 8-stdg. Erhitzen auf 200°. — Ba-Salz, $[C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3]_2Ba \cdot H_2O$; reguläre, durchscheinende Krystalle, löslicher als die Ba-Salze der isomeren SS.; wird nach 8-stdg. Erhitzen auf 200° entwässert. — Ag-Salz, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_3Ag \cdot H_2O$; wl. in A., lichtempfindlicher als die anderen Ag-Salze, wasserfrei durch Erhitzen auf 108°.

Derivate der 5-Nitro-1,4-dimethylbenzol-2-sulfosäure. *Sulfochlorid*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_2Cl$; farblose Tafeln, Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln annähernd dieselbe wie beim 3-Nitrosulfochlorid; F. 74,5–75,5°. Die durch Hydrolyse entstehende *Nitrosulfosäure*, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2SO_2OH \cdot H_2O$, ist in W. etwas weniger l. und in konz. HCl viel weniger l. als die Isomeren. Aus HCl umkrystallisiert und über NaOH getrocknet, schmilzt sie (teilweise Zers.) zwischen 138 und 140°;

äußerst hygroskopisch, Geschmack bitter, verliert ihr Krystallwasser bei 108°. — Amid, $C_6H_4(CH_3)_2NO_2SO_2NH_2$, aus dem Sulfochlorid mit Ammoniumhydroxyd; feine, prismatische Tafeln, F. 197—198°. — Anilid, $C_6H_4(CH_3)_2NO_2SO_2NHC_6H_5$, aus 50%igem A. feine, prismatische Tafeln, F. 130,5—131°. — Phenylester, $C_6H_4(CH_3)_2NO_2SO_2C_6H_5$, aus A. hellgelbe Blättchen, F. 120—120,5°. — Na-Salz, $C_6H_4(CH_3)_2NO_2SO_2Na \cdot H_2O$, farblose Nadeln, weniger l. in W. als die anderen Isomeren, kaum l. in A., verliert Krystallwasser bei 108°. — K-Salz, $C_6H_4(CH_3)_2NO_2 \cdot SO_2K \cdot H_2O$, farblose, glänzende Blättchen, von allen K- u. Na-Salzen am wenigsten l.; verliert Krystallwasser nach 6-stdg. Erhitzen auf 108°. — Ca-Salz, $[C_6H_4(CH_3)_2NO_2SO_2]_2Ca \cdot 3H_2O$; am wenigsten l. von den untersuchten Ca-Salzen; lange, farblose Nadeln; nach 4-stdg. Erhitzen auf 108° wird 1 Mol., nach 10-stdg. Erhitzen auf 200° das gesamte Krystallwasser abgegeben. — Ba-Salz, $[C_6H_4(CH_3)_2NO_2SO_2]_2Ba \cdot 2H_2O$, farblose Nadelchen, wasserfrei nach 6-stdg. Erhitzen auf 200°; von allen untersuchten Ba-Salzen am wenigsten l., in A. ungefähr ebenso l. wie das Ca-Salz derselben S. — Ag-Salz, $C_6H_4(CH_3)_2NO_2SO_2Ag \cdot H_2O$, lange, glänzende Nadeln, weniger l. als die anderen Ag-Salze, am wenigsten lichtempfindlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1244—58. Juni. [3/4.] Iowa City. State Univ. Chem. Lab.)

BUGGE.

C. Finzi, *Über m- und p-Phenylenbisthioessigsäure*. Durch Kondensation von m-Phenylendimercaptan mit Chloressigsäure erhielt GABRIEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1639; C. 79. 647) eine Phenylenbisthioessigsäure, $C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$, welche bei 127° zu einer trüben Fl. schmolz und erst bei 150° klarflüssig wurde. Bei Wiederholung des Vers. erhielt Vf. dasselbe Resultat, konnte aber feststellen, daß die so erhaltene Säure ein Gemisch von m-Phenylenbisthioessigsäure mit etwas p-Phenylenbisthioessigsäure ist. Durch passend gewählte Bedingungen läßt sich die Kondensation von 1 Mol. Thioresorcinatrium mit 2 Mol. chloressigsaurem Natrium in wss.-alkoh. Lsg. so leiten, daß sich das Salz der p-Verb. ausscheidet, dasjenige der m-Verb. in Lsg. bleibt. Das Auftreten der Verb. erklärt sich durch eine Verunreinigung des Thioresorcins mit Thiohydrochinon, welche ihrerseits auf die gleichzeitige Entstehung von p- und m-Benzoldisulfosäure beim Sulfurieren von Bzl. zurückzuführen ist.

Sowohl m- als p-Phenylenbisthioessigsäure lassen sich durch Oxydation mit H_2O_2 je nach der angewandten Menge zu den entsprechenden Phenylenbissulfoxydessigsäuren, $C_6H_4(SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$, und Phenylenbissulfonessigsäuren, $C_6H_4(SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$, oxydieren.

Von Brom wird nur die m-Phenylenbisthioessigsäure angegriffen; es entsteht dabei eine Monobrom-m-phenylenbisthioessigsäure.

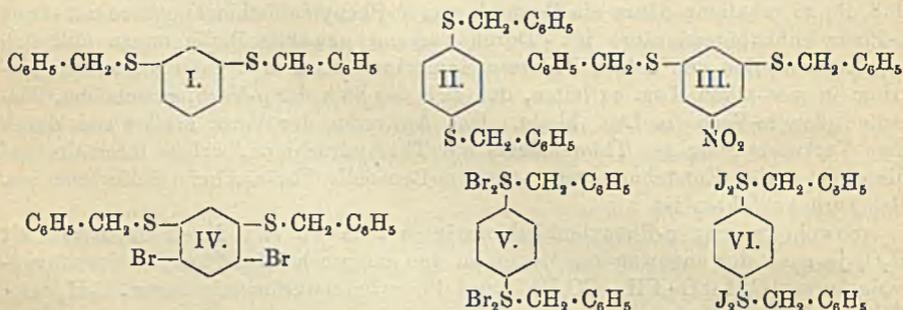
m-Phenylenbisthioessigsäure, $C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Prismen aus A.; F. 132°; unl. in k. W., PAe., wl. in Ä., k. Eg., zl. in A., Essigester, beträchtlich l. in sd. W. und sd. Eg. $Ag_2 \cdot C_{10}H_8O_6S_2$, weiß, l. in SS. und in NH_3 . Anilinsalz, $C_6H_7N \cdot C_{10}H_{10}O_4S_2$, Krystalle, F. 134°. — *Monobrom-m-phenylenbisthioessigsäure*, $C_6H_3Br(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Krystalle aus Eg.; F. 164°; l. in A., Ä., Essigester, fast unl. in Chlf., unl. in PAe. Bzl. — *m-Phenylenbissulfoxydessigsäure*, $C_6H_4(SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$, konnte nicht krystallisiert erhalten werden; l. in A., unl. in PAe. $Ag_2 \cdot C_{10}H_8O_6S_2$. — *m-Phenylenbissulfonessigsäure*, $C_6H_4(SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$, konnte nicht krystallisiert erhalten werden. $Ag_2 \cdot C_{10}H_8O_6S_2$.

p-Phenylenbisthioessigsäure, $C_6H_4(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. B. Durch Kondensation von Thiohydrochinonnatrium mit chloressigsaurem Natrium. Gelbliche Prismen; F. 216°; l. in W., Essigsäure, sd. A., jedoch erheblich weniger, als die m-Verb., unl. in Chlf., Bzl., PAe. $Na_2 \cdot C_{10}H_8O_4S_2$, krystallinisch. $Ag_2 \cdot C_{10}H_8O_4S_2$. Anilinsalz, $2C_6H_7N \cdot C_{10}H_{10}O_4S_2$, Prismen, erweicht gegen 123°, F. 163°. — *p-Phenylenbissulfoxydessigsäure*, $C_6H_4(SO \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$. Krystalle aus Ä.; F. 168°. $Ag_2 \cdot C_{10}H_8O_6S_2$.

— *p*-Phenylbissulfonessigsäure, $C_6H_4(SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$, Krystalle aus A.; F. 226°. $Ag_2 \cdot C_{10}H_8O_8S_2$. (Gazz. chim. ital. 44. I. 579—87. 18/6. Parma. Ist. f. pharm. Ch.)
PRAGER.

Cesare Finzi, *Über Dibenzylthioresorcin und Dibenzylthiohydrochinon*. Diese den Formeln I. und II. entsprechenden beiden Verbb. wurden aus Thioresorcin, bezw. Thiohydrochinon durch Einw. von 2 Mol. Benzylchlorid in Ggw. von 2 Mol. NaOH dargestellt. Während Dibenzylthioresorcin durch H_2O_2 in essigsaurer Lsg. schon in der Kälte sowohl zum Sulfoxyd, $C_6H_4(SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, als auch zum Sulfon, $C_6H_4(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$, oxydiert werden kann, liefert Dibenzylthiohydrochinon mit H_2O_2 in der Kälte, wie auch mit Dichromat oder mit HNO_3 nur das Sulfoxyd; erst bei der Einw. von H_2O_2 in sd. essigsaurer Lsg. wird das Sulfon gebildet. Dibenzylthioresorcin wird bei der Einw. von HNO_3 nicht oxydiert, sondern in die Mononitroverb. (III.) verwandelt.

Bei der Einw. von Brom in Chlf. liefert Dibenzylthioresorcin das Dibromderivat (IV.), Dibenzylthiohydrochinon dagegen wird unter den gleichen Bedingungen in das Perbromid (V.) übergeführt; in analoger Weise wird aus ihm auch das Perjodid (VI.) erhalten. Während letzteres ziemlich beständig ist, verliert das Perbromid an der Luft Brom und liefert dabei Dibenzylthiohydrochinon zurück. Beim Kochen mit W. oder mit Alkalien wird das Perbromid in das Sulfoxyd, $C_6H_4(SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$; verwandelt; aus dem Perjodid wird dagegen unter diesen Umständen Dibenzylthiohydrochinon zurückgebildet. Die Überführung des Perjodids in das Sulfoxyd gelingt aber, wenn man es in konz. Essigsäure suspendiert und eine $AgNO_3$ -Lsg. hinzufügt.



Experimentelles. (In Gemeinschaft mit Vittoria Furlotti. *Dibenzylthioresorcin* (I.). Tafeln (aus A.); F. 60°; zll. in Bzl., Chlf., Ä.; etwas l. auch in A., Eg., sd. PAe. — *Dibromdibenzylthioresorcin* (IV.). Tafeln (aus Ä.); F. 107°; l. in A., sd. Eg.; zl. in Bzl., Chlf. — *Mononitrodibenzylthioresorcin* (III.). Gelbe Prismen (aus A.); F. 92°; l. in Aceton, Chlf., unl. in PAe. — *Dibenzylthiohydrochinon* (II.). Rhombisch geformte Schuppen; F. 127°; wl. in sd. A., sd. Eg.; zl. in Ä., Chlf., Bzl. — *Sulfoxyd des Dibenzylthiohydrochinons*, $C_6H_4(SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Krystalle aus Eg.; F. 241°; unl. in Chlf., Ä. Wird von HBr-Gas in Chlf. zu Dibenzylthiohydrochinon reduziert. — *Sulfon des Dibenzylthiohydrochinons*, $C_6H_4(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$. Weiße Krystalle. Bräunt sich oberhalb 280°, schm. gegen 310°; unl. in gewöhnlichen Solvenzien. — *Perbromid des Dibenzylthiohydrochinons* (V.), F. 85°. — *Perjodid des Dibenzylthiohydrochinons* (VI.). Braune Krystalle; F. 120°. (Gazz. chim. ital. 44. I. 598—607. 18/6. Parma. Inst. f. pharm. Ch.)
PRAGER.

N. Ishizaka, *Über Hexahydropseudojonon und einige Derivate*. Das Tetrahydrogeraniol entsteht bei der Reduktion von Geraniol in Methylalkohol mittels H in Ggw. von PAALSchem Palladium. Kp. 212—213°. Mit Halogenphosphor in PAe.

werden die entsprechenden Halogenverbb. erhalten. — *Tetrahydrogeranylchlorid*, $C_{10}H_{21}Cl$. Kp_{10} 85—86°. — *Tetrahydrogeranyl bromid*, $C_{10}H_{21}Br$. Aus Tetrahydrogeraniol u. PBr_3 in PAe. Öl, Kp_{14} 104—105°. — *Tetrahydrogeranyljodid*, $C_{10}H_{21}J$. Kp_{20} 126—127°. — *Tetrahydrogeranylacetessigsäureäthylester*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_{10}H_{21}) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus Tetrahydrogeranyl bromid und Na-Acetessigester in A. Fl., Kp_{10} 164—166°. — *Hexahydrodropseudojonon*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_{11}$. Aus dem Ester mittels alkoh. KOH. Fl., Kp_{10} 119—120°. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_{29}ON_3$. F. 95—96°. — *Oxim*, $C_{13}H_{27}ON$. Gelbliches, dickes Öl, Kp_{13} 159—160°. — Das Oxim wird mittels Na und absol. A. zu einer Base, $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_{21}$, reduziert, die bei 125 bis 126° unter 14 mm siedet u. an der Luft CO_2 anzieht. — *Pt-Salz*, $C_{26}H_{46}N_2Cl_6Pt$. Zers. sich oberhalb 100° langsam, wird oberhalb 200° stark dunkel, ohne vorher zu schmelzen; ll. in A., wl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2453—56. 26/9. [18/7.]) SCHMIDT.

N. Ishizaka, *Über die Kondensation von Benzaldehyd und Isoamylamin*. Das *Isoamylidibenzylamin*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_5H_{11}$, entsteht neben Isoamylbenzylamin, wenn man Isoamylamin mit Benzaldehyd und Ameisensäure auf 170—180° erhitzt. Man trennt die beiden Basen durch fraktionierte Dest. und reinigt die erhaltene rohe, tertiäre Base, indem man sie mit salpetriger Säure behandelt und aus dem hierbei entstehenden Gemisch von Nitrosoisoamylbenzylamin und Isoamylidibenzylamin das letztere mittels alkoh. Ferrocyankaliumlg. fällt. Schwach gelbliche Fl., Kp_{19} 192 bis 194°. — $C_{10}H_{22}N, HCl$. Schm. unscharf zwischen 150 und 155°. — *Methylisoamylidibenzylammoniumjodid*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2(CH_3)N(C_5H_{11})J$. Aus der tertiären Base und CH_3J auf dem Wasserbade. Nadeln aus A. + Ä.; F. 154—155°. — Das aus dem Jodid mittels Ag_2O gewonnene quaternäre Ammoniumhydroxyd zers. sich beim Erhitzen unter B. von Isoamylidibenzylamin und wenig *Methylisoamylbenzylamin*. — *Methylisoamylbenzylamin*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_5H_{11}$. Kp_{13} 107—109°. — $C_{13}H_{27}N, HCl$. Krystalle, F. 198—199°; zl. in W. — *Dinitrodibenzylisoamylamin*, $(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_5H_{11}$. Aus dem Dibenzylisoamylamin mittels rauchender HNO_3 u. konz. H_2SO_4 . — $C_{19}H_{23}O_4N_3, HCl$. Krystalle aus A. + Ä., F. 186—187° bei schnellem Erhitzen; swl. in W., ll. in h. A. — *Diaminodibenzylisoamylamin*, $(H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_5H_{11}$. Aus der Nitroverb. mittels granulierten Sn u. konz. HCl unter Zusatz von Eg. — *HCl-Salz*. Amorphes Pulver; sl. in W. — *Pt-Salz*. Gelbbraun; swl. in W. und A. — *Diacetat*, $(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2N \cdot C_5H_{11}$. Aus dem salzsauren Salz, Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat. — *PtCl₄-Salz*, $C_{46}H_{64}O_4N_6PtCl_6$. Hellgelb; fängt bei ca. 150° an, sich zu einer trüben, rötlichen Fl. zu zers.; wl. in W., ll. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2456—60. 26/9. [18/7.]) SCHMIDT.

N. Ishizaka, *Über Reaktionen des Dimethylphenacetoxims*. Das *Dimethylphenacetoxim*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$, entsteht aus 1,3-Dimethyl-4-acetophenon, salzsaurem Hydroxylamin und KOH in A. Nadeln aus PAe., F. 63—64°; Kp_{15} 153—155°. — *Dimethyl- α -phenäthylamin*, $(CH_3)_2^{1,3}C_6H_3[CH(NH_2) \cdot CH_3]^4$. Aus dem Oxim mittels Na und absol. A. Fl., Kp_{16} 110—112°. — $C_{10}H_{15}N, HCl$. Krystalle; F. 162—163°; ll. in W. — *N-Acetat*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. Krystalle aus A. + Ä., F. 101—102°. — Die Base gibt in verd. essigsaurer Lsg. mit $NaNO_2$ das *Dimethylphenacylacetat*, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C \cdot CH_3$, welches liefert mit verd. alkoh. NaOH das *4-Oxyäthyl-1,3-dimethylbenzol*, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ (KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2248; C. 1902. II. 272). Kp_{14} 124—125°. — Das Oxim wird bei der Einw. von PCl_5 in das *4-Acetamino-1,3-cylo*l umgelagert. Dem Oxim kommt nach der bekannten Theorie die oben-

stehende Konfigurationsformel zu. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2460—62. 26/9. [18/7.]) SCHMIDT.

E. Rimini, *Neue Untersuchungen über das Santenon*. II. Mitteilung. (Gazz. chim. ital. 44. I. 568—74. 18/5. Pavia. Chem.-Pharm. und Toxikol. Inst. d. Univ. — C. 1914. I. 1426.) CZENSNY.

I. Bellucci und L. Grassi, *System Schwefligsäureanhydrid-Campher*. Der Inhalt der Arbeit deckt sich im wesentlichen mit der bereits früher — C. 1914. I. 977 — referierten. (Gazz. chim. ital. 44. I. 559—67. 18/5. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) CZENSNY.

Karl Irk, *Über die Änderung des Brechungsindex von ätherischen Ölen durch die Wärme*. Vf. hat an zahlreichen äth. Ölen die durch die Wärme bewirkten Änderungen des Brechungsindex bestimmt und folgendes gefunden. Zwischen 10 und 15° und zwischen 15 und 20° schwankt der Brechungsindex pro Grad um 0,00038 bis 0,00052, im Mittel um 0,00043. Zwischen 20 und 30° schwanken die Werte pro Grad ebenfalls um 0,00038 bis 0,00052, im Mittel aber um 0,00044. Zusammenfassend stellt Vf. die Brechungsindexveränderung zwischen 10 und 30° pro Grad mit 0,00044 fest. — Ferner wurde das spezifische Brechungsvermögen oder die spezifische Brechungskonstante nach dem GLADSTONESchen u. der LORENZ-LORENTZschen Formel bestimmt. Bei den äth. Ölen ergeben beide Formeln nach dem Wärmeverf. leidliche Konstanten. Die GLADSTONESche Formel zeigt aber mit steigender Wärme fallende, die LORENZ-LORENTZsche Formel steigende Werte. Nach dem Mischungsverf. gibt die GLADSTONESche Formel bei weitem übereinstimmendere Ergebnisse als die LORENZ-LORENTZsche Formel. (Pharm. Zentralhalle 55. 789—93. 27/8. Kolozsvár. Chem. Lab. d. Heilpflanzen-Versuchsstation d. Landwirtschaftl. Akad.) DÜSTERBEHN.

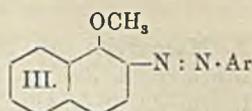
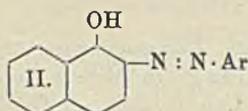
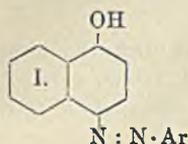
Karl Irk, *Über die Änderung des spezifischen Gewichtes der ätherischen Öle mit der Wärme*. Vf. bestimmte in Ergänzung der bereits vorhandenen Angaben die Änderungen der DD. einzelner äth. Öle für 1° und fand dabei folgendes. Praktisch beträgt die Richtigstellung für 1° zwischen D_{15}^{15} und D_{15}^{20} (im luftverdünnten Raum) rund 0,0008, zwischen D_{15}^{15} und D_{15}^{20} rund 0,0007 und zwischen D_{15}^{15} und D_{30}^{20} rund 0,0006. (Pharm. Zentralhalle 55. 831—37. 17/9. Kolozsvár. Chem. Lab. d. Heilpflanzen-Versuchsstation d. Landwirtschaftl. Akad.) DÜSTERB.

R. Stollé, *Über Diphenylaminoessigsäure*. Vf. hat die genannte S., die bisher noch nicht bekannt war, in folgender Weise dargestellt. *Diphenylaminoessigsäure-äthylester*, $C_{16}H_{17}O_2N$. Aus Diazoessigester und Diphenylamin bei 120—130°. Aus Bromessigester u. Diphenylamin bei 160°. Kp_{20} 205°. — *Diphenylaminoessigsäure*, $C_{14}H_{15}O_2N$. Aus Chloressigsäure u. Diphenylamin bei 180—200°. Farblose Nadeln aus PAe., F. ca. 113° je nach der Art des Erhitzens, wl. in W., sl. in A., Ä., Chlf. Zerfällt schon bei 110° unter CO_2 -Abspaltung. Gibt mit HNO_3 intensiv rotviolette Färbung. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 273—75. 20/8. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

G. Charrier und L. Casale, *Über die Orthooxyazoverbindungen aus α -Naphthol*. Die Vf. haben gefunden, daß sich bei der Einw. von Diazoniumsalzen auf α -Naphthol neben den bekannten p-Oxyazoverbb. (I.) in geringer Menge stets auch die o-Oxyazoverbb. (II.) bilden; letztere sind identisch mit den aus β -Naphthochinon und Arylhydrazinen erhaltlichen β -Naphthochinonarylhydrazonen. Sie kristallisieren gut, besitzen hell- bis dunkelrote Farbe, lösen sich nur wenig in or-

ganischen Mitteln und sind in h., ätzalkal. Fl. im allgemeinen nur spurenweise l.; in konz. H_2SO_4 lösen sie sich mit roter bis rotvioletter Farbe, während die entsprechenden p-Verbb. sich darin blau lösen. Durch Dimethylsulfat in Ggw. von Alkali werden die o-Arylazo- α -naphthole in die O-Methyläther (III.) verwandelt.

Die Trennung der bei der Kuppelung von α -Naphthol mit einem Diazoniumsalz gleichzeitig entstehenden o- und p-Azoverbb. erfolgt durch Ausziehen des Reaktionsprod. mit h. verd. Natronlauge, von welcher nur die p-Verb. gelöst wird.



o-Benzolazo- α -naphthol, $C_{16}H_{12}ON_2$. Dunkelrote, goldglänzende Nadeln aus A.; F. 138°. — *O*-Methyläther, $C_{17}H_{14}ON_2$. Orangefarbene Lamellen aus A.; F. 102°. In konz. H_2SO_4 mit rubinroter Farbe l. — *2-p*-Toluolazo-1-naphthol, $C_{17}H_{14}ON_2$. Rote Nadeln aus A.; F. 145°; mäßig l. in h. A., reichlicher in anderen Solvenzien. — *2-o*-Anisolazo-1-naphthol, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Rote, goldglänzende Blättchen aus A.; F. 180—181° (Zers.); mäßig l. in h. Eg.; swl. in A., Ä., Lg., etwas mehr in Chlf., Bzl., CS_2 . — *O*-Methyläther, $C_{18}H_{16}O_2N_2$. Rote Prismen aus A.; F. 90—91°; zll. in h. organischen Solvenzien; wird von sd. alkoh. HCl leicht verseift. — *O*-Acetylderivat, $C_{19}H_{18}O_3N_2$. Rote Prismen aus A.; F. 106°; ll. in organischen Solvenzien. — *4-o*-Anisolazo-1-naphthol, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Granatrote, goldglänzendes Blättchen aus A.; F. 173° (Zers.); sll. in A., Chlf.; zl. in Bzl., CS_2 ; wl. in Ä.; fast unl. in PAe., Lg. Löst sich in verd. Ätzalkalien mit roter Farbe. — *O*-Methyläther, $C_{18}H_{16}O_2N_2$. Orangegelbe Blättchen, F. 121—122°; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.; zl. in Lg. — *O*-Äthyläther, $C_{19}H_{18}O_2N_2$. Orangefarbene Blättchen aus A.; F. 84°; ll. in den meisten organischen Solvenzien. — *O*-Acetylderivat, $C_{19}H_{18}O_3N_2$. Rote Nadeln aus A.; F. 92°; zll. in organischen Solvenzien. — *O*-Benzoylderivat, $C_{24}H_{18}O_3N_2$. Gelbbraune Nadeln aus Eg.; F. 140°; wl. in organischen Mitteln. — *2-p*-Anisolazo-1-naphthol, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Granatrote Blättchen aus A. Erweicht bei 113°; schm. vollständig bei 127—128°; leichter l. als *2-o*-Anisolazo-1-naphthol. Na-Salz, $Na \cdot C_{17}H_{13}O_2N_2$, rote, goldglänzende Blättchen. — *O*-Acetylderivat, $C_{19}H_{18}O_3N_2$. Orangegelbe Nadeln; F. 178°; ll. in Eg.; zll. in h. A., Chlf., Bzl., Ä., viel weniger l. in der Kälte. — *4-p*-Anisolazo-1-naphthol, $C_{17}H_{14}O_2N_2$. Kantharidengrüne Nadeln oder goldgelbe Blättchen aus A.; sintert gegen 165°, schm. unter Zers. bei 168°; zl. in h. organischen Solvenzien; l. in verd. Alkalien. Na-Salz, $Na \cdot C_{17}H_{13}O_2N_2$. Goldgelbe Blättchen. — *O*-Methyläther, $C_{18}H_{16}O_2N_2$. Rötlichgelbe Nadeln aus A.; F. 134°; etwas l. in Ä., Chlf., Bzl.; wl. in A.; unl. in Lg. — *O*-Äthyläther, $C_{19}H_{18}O_2N_2$. Orangegelbe Nadeln aus A.; F. 128°; ll. in h. A. — *O*-Acetylderivat, $C_{19}H_{18}O_3N_2$. Gelbe Nadeln; F. 119°; ll. in organischen Mitteln. — *2-o*-Phenetolazo-1-naphthol, $C_{19}H_{16}O_2N_2$. Rote, kantharidenglänzende Nadeln aus A.; F. 162°; wl. in A., leichter in Eg., Bzl., Chlf., CS_2 . — *O*-Acetylderivat, $C_{20}H_{18}O_3N_2$. Rote Nadeln aus A.; F. 77—78°; ll. in organischen Mitteln. — *4-o*-Phenetolazo-1-naphthol, $C_{19}H_{16}O_2N_2$. Granatrote Nadeln; F. 160—161°; ll. in h. A., Chlf., Eg. etc. — *O*-Methyläther, $C_{19}H_{16}O_2N_2$. Rote Prismen; F. 91°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., h. A. — *O*-Äthyläther, $C_{20}H_{20}O_2N_2$. Rote, prismatische Nadeln aus A.; F. 98°; ll. in h. organischen Solvenzien. — *O*-Acetylderivat, $C_{20}H_{18}O_3N_2$. Rote Nadeln aus A.; F. 101°; mäßig l. in organischen Solvenzien. — *O*-Benzoylderivat, $C_{25}H_{20}O_3N_2$. Ziegelrote Nadeln aus A.; F. 111°; ll. in h. A.; zl. in Bzl., Ä., Chlf.

o-Methoxyphenylhydrazin, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NH_2$, erhielten die Vff. in guter Ausbeute durch Reduktion von *o*-Methoxyphenyldiazoniumchlorid mit $SnCl_2$. Es

bildet das Doppelsalz $(C_7H_{10}ON_2 \cdot HCl)_2 \cdot SnCl_2$, prismatische Nadeln; F. 113°. (Gazz. chim. ital. 44. I. 607—24. 18/6. Turin. Univ.-Lab.) PRAGER.

L. Mascarelli und G. Brusa, *Untersuchungen über aromatische Substanzen mit mehrwertigem Jod*. 8. Mitteilung. (7. Mitt. s. Gazz. chim. ital. 43. I. 26; C. 1913. I. 1263.) (Gazz. chim. ital. 44. I. 548—55. 18/5. Bologna. Allg. Chem. Lab. d. Univ. — C. 1914. I. 889.) CZENSNY.

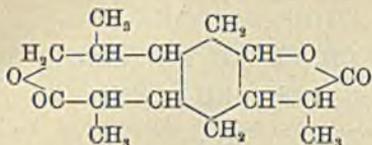
L. Mascarelli und M. Negri, *Untersuchungen über aromatische Substanzen mit mehrwertigem Jod*. 9. Mitteilung. (8. Mitt. s. vorst. Ref.) (Gazz. chim. ital. 44. I. 556—58. 18/5. Allg. Chem. Lab. d. Univ. — C. 1914. I. 890.) CZENSNY.

Emil Fischer, *Über Phosphorsäureester des Methylglucosids und Theophyllinglucosids*. (Vgl. E. FISCHER und B. HELFERICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 210; C. 1914. I. 769.) Die Verf. von C. NEUBERG u. H. POLLACK u. von K. LANGHELD zur Einführung der Phosphorsäure in das Glucosidmolekül liefern nur mäßige Ausbeuten. Weit bessere Resultate erhält man bei der Einw. von $POCl_3$ auf die Lsg. des Glucosids in trockenem Pyridin bei ca. -20° ; die nachträgliche Verwandlung des Prod. in das Ba-Salz der Glucosidmonophosphorsäure bietet keine Schwierigkeiten. Mit $POCl_3$ und BaO erhält man aus dem Theophyllinglucosid gleichfalls eine Monophosphorsäure, jedoch ist die aus dem Ba-Salz isolierte freie S. nicht krystallinisch und daher mit dem aus $POCl_3$ und Pyridin erhaltenen krystallinischen Prod. nicht identisch. Auch beim α -Methylglucosid sind die Monophosphorsäurederivate verschieden, je nachdem ob Pyridin oder BaO angewandt wird. Im ersteren Falle ist das Ba-Salz in A. fast unl., im zweiten Falle zl. Die Kombination von $POCl_3$ mit Pyridin ist auch bei den einfachen Zuckern und sogar beim Rohrzucker ausführbar. Bei den Aminosäuren und beim Inosit ist das Pyridinverf. in der obigen Form nicht anwendbar. — Die obige krystallinische Theophyllinglucosidmonophosphorsäure, $C_{13}H_{17}O_6N_4P$, ist eine einbasische S., hat aber die Neigung, unter dem Einfluß von Basen in eine zweibasische S. überzugehen. Die Salze dieser zweibasischen S. konnten aber, ebenso wie die zugehörige freie S. nicht in krystallinischer Form erhalten werden. Vermutlich ist in der einbasischen S. der Phosphorsäurerest mit zwei Alkoholgruppen des Zuckerrestes verknüpft; die krystallisierte S. würde also der sekundäre Phosphorsäureester des Glucosids sein.

Theophyllinglucosidphosphorsäure, $C_{13}H_{16}O_6N_4 \cdot PO_2H$, aus 10 g Theophyllinglucosid und 4,6 g $POCl_3$ in Ggw. von 110 ccm Pyridin bei -20° , feine Nadelchen oder Blättchen aus W., die im lufttrocknen Zustande 2 Mol. Krystallwasser enthalten, welches im Hochvakuum bei 78° rasch entweicht. Das wasserfreie Prod. ist sehr hygroskopisch. $(\alpha)_D^{20}$ in wss. Lsg. = $-29,60^\circ$ bis $-29,76^\circ$, berechnet auf wasserfreies Prod. Die wasserfreie S. sintert von 200° ab unter Braunfärbung und zers. sich bei steigender Temp. ohne zu schm., ll. in h. W., schwerer in k. W., swl. oder unl. in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, gibt mit Chlorwasser die Murexidrk., reduziert FEHLINGsche Lsg. beim kurzen Aufkochen nur sehr schwach, Geschmack sauer. Die S. gibt weder mit Tannin, noch mit Hühnerweiß, noch mit Phosphorwolframsäure einen Nd., mit letzterem Reagens aber eine gelbe bis gelblichrote Färbung, die durch Zusatz von konz. H_2SO_4 in eine gelbe Fällung verwandelt wird. Beim Erhitzen mit 1% ig. HCl auf dem Wasserbade wird die Verb. unter B. von Glucose, Phosphorsäure und Theophyllin in komplizierter Weise gespalten. — Die aus α -Methylglucosid und $POCl_3$ in Ggw. von Pyridin in der oben angegebenen Weise dargestellte α -Methylglucosidmonophosphorsäure wurde nur in sirupöser Form isoliert; diese S., sowie ihr Ba-Salz reduzieren

FEHLINGSche Lsg. erst nach der Hydrolyse. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin. 1914. 905—17. 28/8. [25/6.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

E. Wedekind, *Über α -Tetrahydrosantonilid*. (Studien in der Santoninreihe. 12. Mitteilung.) (Vgl. WEDEKIND, BENIERS, LIEBIGS Ann. 397. 246; C. 1913. I. 2137.) WEDEKIND und BENIERS erhielten bei der Oxydation des α -Tetrahydrosantonins (α -Santonan) mittels CrO_3 einen gut krystallisierenden Körper. Da die Wiederholung dieser Verss. ungünstige Resultate lieferte, so hat der Vf. CAROSche



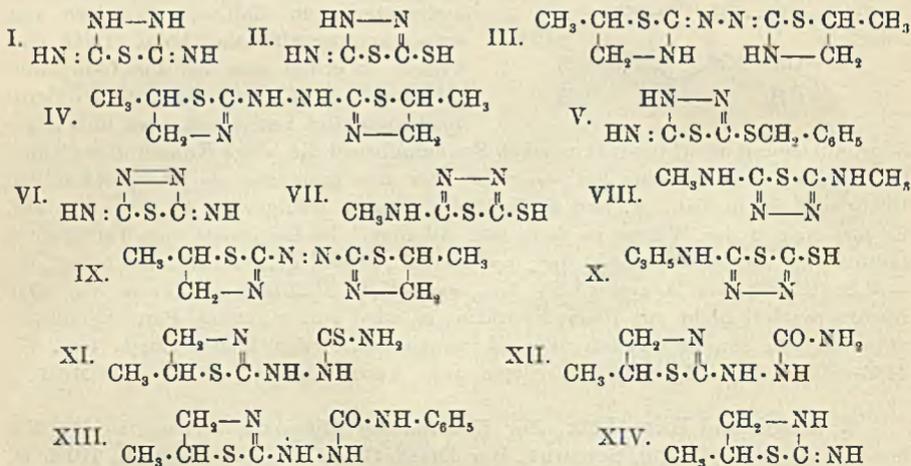
Säure angewandt und damit bessere Erfolge erzielt. — Läßt man auf das α -Tetrahydrosantonin in Chlf. ein Gemisch von Ammoniumpersulfat und konz. H_2SO_4 einwirken, so erhält man das dem Campholid entsprechende Lacton, das als α -Tetrahydrosantonilid bezeichnet wird und unter

Zugrundelegung der CANNIZZAROSchen Santoninformel die obige Konstitutionsformel hat. Es krystallisiert aus Bzl. + PAe. oder aus Essigester + PAe., schm. bei $159,5^\circ$ und ist in Bzl., A. und Essigester ll., in Ä. weniger l., in PAe. fast unl. Es löst sich in der Wärme in Soda und Alkalien. Im Gegensatz zum Tetrahydrosantonin ist es linksdrehend. $[\alpha]_D^{20} = -47,15^\circ$ (0,2057 g in 20 cem Bzl.); $[\alpha]_D^{20} = -31,2^\circ$ (0,2287 g in 20 cem Chlf.); $[\alpha]_D^{20} = -35,1^\circ$ (0,2164 g in 20 cem A.). Das Lacton reagiert nicht mit Phenylhydrazin; es wird von w., alkal. Permanganatlg. unter B. von sauren Oxydationsprodd. angegriffen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2483—85. 26/9. [14/7.] Straßburg. Chem. Inst. Anorg. Abt.) SCHMIDT.

M. Busch und Hans Lotz, *Zur Kenntnis der Hydrazindicarbamide*. Die Vff. haben die früher (BUSCH, SCHMIDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 2240; C. 1913. II. 761) mitgeteilte Unters. über die innere Kondensation des *Hydrazindicarbonthio-phenylamid*s weiter verfolgt. Entsprechend den damals erhaltenen Ergebnissen wurde gefunden, daß auch die nach dem Verf. von FREUND und IMGART (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 948; C. 95. I. 1139) aus dem *Hydrazindicarbonthiamid* selbst entstehenden einfachsten Kondensationsprodd. am besten mit den Formeln II. für den sauren und I. für den basischen Körper in Einklang bringen lassen. Auch aus dem *Hydrazindicarbonthiomethylamid* konnten die beiden analogen Methylverb. gewonnen werden. Anders verläuft die Einw. starker Salzsäure auf *Hydrazindicarbonthioallylamid*. Hier entsteht nach FREUND und HEILBRUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 859; C. 96. I. 1074) neben einer als Allyldithiourazol angesprochenen S., das dem Ausgangsmaterial isomere basische *Dipropylen- ψ -hydrazodicarbonthiamid*, indem die zuerst von GABRIEL beim Allylthioharnstoff festgestellte Umlagerung vor sich geht. Nach der GABRIELschen Formulierung sollte diese Verb. die Konstitution III. besitzen. Es scheint aber die tautomere Form IV. bevorzugt zu sein, denn die Verb. läßt sich zu einem roten Azokörper oxydieren. Diese Verb. sind daher besser als *Hydrazo-*, bzw. *Azomethylthiazoline* zu benennen. Die Verss. mit anderen Allylderivaten des Hydrazindicarbamids zeigten, daß gemischte Diharnstoffe von der Form $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NHR}$ nicht in analoger Weise umgelagert werden, sondern unter Abspaltung der Aminbase RNH_2 die sauren Thiobiazolthiole liefern, während die Verb. $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ und $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ wieder zu Thiazolinderivaten isomerisiert werden.

Experimenteller Teil. *Hydrazindicarbonthioamid* liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure nebeneinander Iminodihydrothiobiazolthiol und Diiminotetrahydrothiobiazol. — *Iminodihydrothiobiazolthiol* (II.) ist die von FREUND und IMGART als

Dithiourazol beschriebene Verb. Liefert in A. mit Benzylchlorid und KOH eine *Benzylverb.* $C_9H_9N_3S_2$ (V.). Farblose Nadeln aus A. F. ca. 157—158°; ll. in h. A. Läßt sich nicht zu einem Disulfid oxydieren und zeigt keine sauren, sondern nur basische Eigenschaften. — Hydrochlorid. Nadeln aus Ä. Das in der genannten Arbeit als *Azoverb.* $C_2HN_3S_2$ (?) beschriebene gelbe Oxydationsprod. ist das *Disulfid des Iminothiobiazolthiols.* — *Diiminotetrahydrothiobiazol* (I.) (B. s. oben) ist von FREUND und IMGART als *Iminothiourazol* beschrieben worden. Liefert bei der Oxydation mit Amylnitrit in A. eine *Verb.* $C_2H_2N_4S$ (VI.?). Dunkelbraunrote Krusten; zwl. in allen Lösungsmitteln. Verpufft auf dem Platinblech, ohne vorher zu schm.



Hydrazindicarbonthiomethylamid, $C_4H_{10}N_4S_2$ = $CH_3NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NHCH_3$. Aus Hydrazinhydrat und Methylsenfö in A. beim Kochen. Farblose, blätterige Krystalle aus W. F. 210° unter Entw. von H_2S ; swl. in Bzl. und Ä., wl. in W. u. A. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure nebeneinander Methylaminothiobiazolthiol und Dimethylaminothiobiazol. — *Methylaminothiobiazolthiol*, $C_3H_5N_3S_2$ (VII.). Farblose Nadelchen aus W. F. 190°; ll. in h. A. u. W., wl. in Bzl., swl. in Ä., ll. in Laugen und Ammoniumcarbonat. — *Disulfid*, $(C_3H_4N_3S_2)_2$. Aus vorstehender Verb. in A. mit Eisenchlorid. Derbe, gelbe Prismen aus A. F. 202°; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Dimethylaminothiobiazol*, $C_4H_9N_4S$ (VIII.) (B. s. oben). Farblose, derbe Blätter aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser. F. 175—176°; zll. in W., sl. in A., wl. in Bzl. und Ä. Läßt sich nicht zu einer Azoverb. oxydieren. — Hydrochlorid. Spieße aus W. — *Nitrosamin*, $C_4H_7N_4S \cdot NO$. Aus vorstehender Verb. in Salzsäure mit Natriumnitrit. Strohgelbe Blättchen aus A. F. 136°. Sehr beständig.

Hydrazindicarbonthioallylamid, $C_5H_9NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_2H_5$. Aus Allylsenfö und Hydrazinhydrat in sd. A. Blättchen aus A. F. 186°. Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure nebeneinander Dipropylen-*ψ*-hydrazodicarbonthiamid und Allylaminothiobiazolthiol. — *Dipropylen-ψ-hydrazodicarbonthiamid* (besser als *Hydrazomethylthiazolin* zu bezeichnen) (IV.). Liefert beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Bzl. *Azomethylthiazolin*, $C_8H_{12}N_4S_2$ (IX.). Bräunlich orangerote Nadeln aus verd. A. F. 94°; ll. in A. Verändert sich beim Aufbewahren. In verd. Salzsäure mit Natriumnitrit liefert das *Hydrazomethylthiazolin* eine *Nitrosoverb.* $C_8H_{13}ON_6S_2$. Gelbe, drusenförmig verwachsene Nadelchen aus Bzl. Bräunt sich gegen 120°. F. 133° unter Abgabe nitroser Gase (die von FREUND und HEILBRUN beschriebene

Dinitrosoverb. wurde nicht erhalten). Die Nitrosoverb. liefert beim Kochen mit A. das vorstehend beschriebene Azomethylthiazolin. — *Allylaminothiobiazolthiol* (X.) (B. s. oben) ist die von FREUND und HEILBRUN als *Allyldithiourazol* beschriebene Verb.; ll. in Alkalien u. Ammoniumcarbonat. Liefert durch Oxydation mit Eisenchlorid in alkoh. Lsg. *Allylaminothiobiazoldisulfid*. Es ist dies die von FREUND u. HEILBRUN als *Azoverb. des Allyldithiourazols* beschriebene Verb. Gelbe Blättchen aus A. F. 174°; swl. in Ä. und Bzl.

4-*Allylthiosemicarbazid*, $C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH_2$, läßt sich nicht in ein Thiazolinderivat umlagern. — 4-*Allyl-1-carbonthiomethylamidthiosemicarbazid*, $C_6H_{12}N_4S_2 = C_3H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$. Aus 4-Allylthiosemicarbazid u. Methylsenföl in sd. A. Farblose Blättchen aus A. F. 194°; zll. in sd. A. und Eg., l. in h. W., swl. in Bzl., Ä., Chlf. Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure Methylamin und das oben beschriebene *Allylaminothiobiazolthiol*. Farblose Nadeln aus verd. Salzsäure. F. 135°. — 4-*Allyl-1-thiocarbamilidthiosemicarbazid*, $C_{11}H_{14}N_4S_2 = C_3H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5$. Aus 4-Allylthiosemicarbazid und Phenylsenföl in sd. A. Farblose Blättchen aus A. F. 183°; zwl. in sd. A., swl. in Bzl., Ä., Chlf. Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure ebenfalls das oben beschriebene *Allylaminothiobiazolthiol* neben Anilin. — 4-*Allyl-1-thiocarbamidthiosemicarbazid*, $C_5H_{10}N_4S_2 = C_3H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$. Aus 4-Allylthiosemicarbazidhydrochlorid und Rhodankalium. Farblose Prismen aus A. F. 184—185°; ll. in h. W. und A., swl. in Ä. und Bzl. Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure *1-Methylthiazolylthiosemicarbazid*, $C_5H_9N_4S_2$ (XI). Büschelförmig verwachsene Nadelchen aus A. F. 156°; ll. in h. W. und A., swl. in Ä., l. in verd. SS. und Laugen. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle; sll. in W. Liefert mit Natriumnitrit u. Salzsäure ein leicht zersetzliches Nitrosamin, das leicht in das braune Azoderivat, $C_4H_8NS \cdot N : N \cdot CS \cdot NH_2$, übergeht. — *1-Carbothioallylamidosemicarbazid*, $C_5H_{10}ON_4S = C_3H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Aus Semicarbazid und Allylsenföl oder aus 4-Allylthiosemicarbazid u. Kaliumcyanat. Weiße Krystalle. F. 189°; ll. in h. W. und A., swl. in Bzl. und Ä. Liefert beim Kochen mit Salzsäure *1-Methylthiazolylsemicarbazid*, $C_5H_{10}ON_4S$ (XII). Farblose Nadelchen aus A. + Ä. F. 163°; sll. in W., zwl. in A., swl. in Ä., Bzl. u. Chlf., sll. in verd. SS., unl. in Alkalien. — 4-*Allyl-1-carbanilidthiosemicarbazid*, $C_{11}H_{14}ON_4S = C_3H_5NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Aus 4-Allylthiosemicarbazid und Phenylcyanat in Bzl. Farblose, verfilzte Nadelchen aus A. F. 192°. Liefert beim Kochen mit Salzsäure *1-Methylthiazolyl-4-phenylsemicarbazid*, $C_{11}H_{14}ON_4S$ (XIII). Farblose Nadelchen aus A. + Ä. F. 157°; ll. in h. A., zwl. in Bzl., swl. in W. und Ä. — *Propylen-ψ-thioharnstoff* (XIV). Aus Thiosinamin mit Salzsäure im Rohr bei 100°. — Hydrochlorid. Derbe, farblose Nadeln oder Prismen aus A. + Ä. F. 127°. — Nitrit, $C_4H_8N_3S, HNO_2$. Zu Drusen vereinigte Nadelchen aus A. + Ä. Das Nitrit liefert beim Kochen in A. das betreffende *Nitrosamin*. Krystalle. F. 84°. Gibt die LIEBERMANSCHESKE Rk. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 90. 257—73. 20/8. Erlangen. Lab. f. angewandte Chemie der Univ.)

POSNER.

Hans Meyer und Wolfgang Ritter, *Über die Sulfonierung der Pyridinbasen*. (Mitbearbeitet von Eckert.) Nach Versuchen von ECKERT gelingt es, *Pyridinsulfosäure* in großen Mengen und in kurzer Zeit darzustellen durch Erhitzen von Py mit H_2SO_4 -Monohydrat und *Vanadylsulfat* als Katalysator. Nach WEIDEL und MURMANN (Monatshefte f. Chemie 16. 750) erhält man die folgende Reihe der nach absteigender Wirksamkeit geordneten Katalysatoren: $Al_2(SO_4)_3$, $MgSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, Alkali- und Ferrisulfat. Die Interpretation der Befunde von WEIDEL und MURMANN wird angefochten. Bei Fortführung der Verss. fanden die Vff., daß eine Verlängerung der Erhitzungsdauer (über 2 Stdn.) keine Steigerung der

Ausbeute an Pyridinsulfosäure zur Folge hat; bei noch längerem Erhitzen resultiert eine Abnahme der Ausbeute; letzteres wurde durch Erhitzen von Pyridinsulfosäure mit H_2SO_4 u. Vanadylsulfat bewiesen: ein Teil der S. wurde zers., ein Teil wurde in Py zurückverwandelt. Für die Verss. von WEIDEL und MURMANN ergibt sich daraus folgende Erklärung: Die angewandten Katalysatoren beschleunigen nicht die B. der Sulfosäure, sie beschleunigen vielmehr deren Zers. Fe ist sonach das stärkste, $Al_2(SO_4)_3$ das schwächste Agens. Bei kurzem Erhitzen dreht sich die Reihenfolge der mit den einzelnen Zusätzen erhaltenen Ausbeuten um. Aus Verss. ergab sich, daß es bei der Darst. der Pyridinsulfosäure zeitlich ein Optimum gibt, über das hinaus die Ausbeuten sinken; Vanadylsulfat wirkt insofern, als das Optimum schon nach kurzer Zeit erreicht wird; bei langer Dauer der Verss. erhält man mit und ohne Vanadylsulfat übereinstimmende Ausbeuten. Die Sulfonierung des α -Picolins ergab ähnliche Resultate. Durch Versetzen des Ba-Salzes der Sulfosäure mit H_2SO_4 und Einengen des Filtrats im Vakuum wurde die α -Picolinsulfosäure in schönen, farblosen Krystallen erhalten. (Monatshefte f. Chemie 35. 765 bis 774. 28/7. [5/3.] Chem. Lab. K. K. Deutsche Univ. Prag.) SCHÖNFELD.

Hans Tropsch, *Über die Leitfähigkeit der Amine und Dicarbonsäuren des Pyridins.* Die Leitfähigkeitsmessungen ergaben folgende Werte für die Dissoziationskonstanten: α -Aminopyridin, $K. = 1,4 \cdot 10^{-7}$. — β -Aminopyridin, $K. = 3,9 \cdot 10^{-8}$. — γ -Aminopyridin, $K. = 1,3 \cdot 10^{-8}$. — α, α' -Diaminopyridin, $K. = 6,4 \cdot 10^{-8}$. — β, β' -Diaminopyridin, $K. = 1,0 \cdot 10^{-7}$. — α, γ -Diaminopyridin, $K. = 1,3 \cdot 10^{-6}$. — α, α' -Piridincarbonsäure (Dipicolinsäure), $K. = 0,0062$. — Lutidinsäure, $K. = 0,0070$. — Isocinchomercronsäure-(α, β'), $K. = 0,0045$. — Chinolinsäure-(α, β), $K. = 0,0032$. — Cinchomeronsäure-(β, γ), $K. = 0,0022$. — Dinicotinsäure-(β, β'), $K. = 0,0016$. (Monatshefte f. Chemie 35. 775–79. 28/7. [19/3.] Chem. Lab. K. K. Deutsche Univ. Prag.) SCHÖNFELD.

Hans Meyer und Hans Tropsch, *Zur Kenntnis der Polymerie bei Pyridincarbonsäurechloriden.* Die Dinicotinsäure liefert 2 verschiedene neutrale Chloride, die sich wechselseitig ineinander überführen lassen und in ihrem Verhalten dem der entsprechenden Chinaldinsäurederivate vollkommen parallel gehen. *Monomolekulares Dinicotinsäurechlorid, Chlorhydrat*, aus Pyridindicarbonsäure u. Thionylchlorid. Die B. des Chlorids wird durch Verunreinigungen sehr beeinflusst: nicht ganz reine S. geht nach 3–4 Stdn. in Lsg.; die reinste S. mußte 48 Stdn. mit Thionylchlorid gekocht werden; kleine, glänzende Krystalle, F. 110–115° unter HCl-Abspaltung. Zur Darst. des freien Chlorids erhitzt man das Chlorhydrat in einem indifferenten Lösungsmittel, am besten in Bzl.; lange Nadeln, F. 66°; sll. in Bzl. usw., eigentümlicher Geruch; mit CH_3OH und A. energische Rk. unter Esterbildung; gegen k. W. ziemlich beständig. Durch nochmaliges Schmelzen oder längeres Aufbewahren erfolgt *Polymerisation des Chlorids*; Verunreinigungen beschleunigen die Umwandlungsgeschwindigkeit; es gelang noch nicht, die Polymerisationsgeschwindigkeit zu definieren; F. des polymeren Chlorids über 280°; unl. in organischen Lösungsmitteln. Die Depolymerisation erfolgt durch Kochen mit Thionylchlorid, bis wieder Lsg. erfolgt ist. — Aus den beiden Chloriden und aus dem Dimethylester wurde das *Diamid der Dinicotinsäure* erhalten; kleine Nadelchen, F. 303–304° (unkorr.) unter Zers.; unl. in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Dimorphie des Lutidinsäuredimethylesters. Der aus PAe. in stark glänzenden Nadeln erhaltene *Lutidinsäureester* verliert bei längerem Aufbewahren seinen Glanz. Die Nadeln zerfallen in ein Haufwerk kleiner Kryställchen, u. der F. steigt von 56–57° auf 60–61°; läßt man die geschmolzene M. erstarren, so

schmilzt sie wieder bei 56—57°. Offenbar liegt hier ein Fall von Dimorphie vor. (Monatshefte f. Chemie 35. 781—86. 28/7. [19/3.] Chem. Lab. Deutsche Univ. Prag.)
SCHÖNFELD.

Physiologische Chemie.

Friedrich Czapek, *Weitere Beiträge zur Physiologie der Stoffaufnahme in die lebende Pflanzenzelle. I. Über die Annahme von Lipokolloiden in der Plasmahaut.* Kritische Auseinandersetzung mit den Theorien über den diosmotischen Stoffaustausch des lebenden Protoplasmas mit der Zellumgebung (MEYER-OVERTON). Vf. hält seine Angaben gegenüber VERNON (Biochem. Ztschr. 51. 1; C. 1913. II. 56) über die protoplasmatötende Grenzflächenspannung ($< 0,68$, wenn Wasser|Luft = 1) aufrecht. Narkotische Wrkgg. sind Adsorptionserscheinungen. — Nähere Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Int. Ztschr. Biol. 1. 108—23. 7/4. [4/3.] Pflanzenphysiolog. Inst. Univ. Prag.)
FRANCK.

Hanns Fischer, *Ein Beitrag zur Geschichte der Bienen und ihres Wachses.* Vf. weist darauf hin, daß sich bereits seit Beginn der Menschheitsgeschichte Belege dafür beibringen lassen, daß die Tätigkeit der Bienen, der Honig und das Bienenwachs seit alten Zeiten bekannt sind, u. die Verwertung des Bienenwachses und des Honigs gleichfalls den Alten wohl vertraut war (vgl. nachf. Ref.). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 313—15. 15/9. [22/8.] Bremen.)
RÜHLE.

Hanns Fischer, *Zur Kenntnis des Meliponen- und Hummelwachses.* Das Wachs der Meliponen (Trigonen) gibt stark abweichende Kennzahlen; Vf. hat deshalb die oft beobachtete Erhöhung der v. HÜBLschen Jodzahlen bei dem ostindischen oder Gheddawachs zum Teil auf eine Vermengung dieses mit Meliponenwachs zurückgeführt (vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. 19. 147 u. 473; C. 1913. II. 293 und 1914. I. 694). Es ist unrichtig, wenn angenommen wird, daß das Wachs der Trigonen Hummelwachs sei; wie der Stammbaum (vgl. Original) zeigt, gibt es zwischen Meliponen u. Hummeln keine engeren verwandtschaftlichen Beziehungen. Indes ist fraglos, daß das Meliponenwachs ein nach Farbe, Geruch und Kennzahlen von der Regel völlig abweichendes Wachs ist. Es ist, besonders auf Trinidad, beobachtet worden, daß die Trigonen fl. Gummi von *Castilloa elastica* und die harzigummiartige Ausschwitzung von *Carcinias* einsammeln, was mitbestimmend für die abweichende Beschaffenheit des Trigonenwachses zu sein scheint. Weiterhin bespricht Vf. die äußerlich wahrnehmbaren Eigenschaften des Hummelwachses. Nach ELLGASS wird Hummelwachs in Wachsen aus allen Teilen der h. Zone gefunden, teils als kleinere Stücke, teils damit verschmolzen. Als besonders geeignet für die Unterscheidung des Meliponenwachses u. Hummelwachses sind die mit dem Wachs der *Apis mellifica* übereinstimmenden Kennzahlen des letzteren (vgl. nachf. Ref.). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 315—18. 15/9. [19/8.] Bremen.)
RÜHLE.

Hanns Fischer, *Kritisches über Bienenwachs und seine Analyse.* Vf. erörtert die Gründe, die für die in manchen Fällen beobachtete völlig abweichende Beurteilung der Reinheit eines Bienenwachses seitens verschiedener Gutachter maßgebend gewesen sein mögen. Vf. führt dies unter anderem darauf zurück, daß nach seiner Ansicht die Kennzahlen ausländischer Wachse zu weit gestellt sind, und besonders, daß in verschiedenen Veröffentlichungen immer wieder einige Stoffe, wie Glyceride, als Bestandteile reinen Bienenwachses aufgeführt werden, die tatsächlich nur Beigaben sind. An der Hand eines Beispiels werden die Aus-

führungen näher erläutert (vgl. vorst. Reff.). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 318—21. 15/9. [21/8.] Bremen.) RÜHLE.

Friedrich Reinitzer, *Untersuchungen über Siambenzoe*. (Vgl. LÜDY, Arch. d. Pharm. 231. 46. 500; C. 93. II. 333. 615.) Vf. hat einen neuen, farblosen, krystallinischen Bestandteil aus der Siambenzoe isoliert, der in dem Harz als Benzoesäureester eines bisher unbekanntes Harzalkohols, Lubanol genannt, enthalten ist. Ferner konnte Vf. nachweisen, daß das Benzoesinöl von LÜDY in der Siambenzoe nicht an Benzoesäure gebunden, sondern in freiem Zustande vorhanden ist; bei näherer Unters. stellte sich dann heraus, daß dieser Körper in seinen Eigenschaften nicht mit dem von LÜDY aus der Sumatrabenzoe isolierten Benzoesinöl übereinstimmt, weshalb er *Siaresinöl* genannt wurde. Die Siambenzoe enthält also 3 krystallinische, farblose Bestandteile, nämlich Benzoesäure, *Lubanolbenzoat* und *Siaresinöl*. Dieser Befund macht es verständlich, daß die Siambenzoe, wie sie jetzt im Handel vorkommt, ganz krystallinisch ist und daher undurchsichtig milchweiß erscheint. Die äußere, amorphe, durchsichtige, rötlichgelbe Kruste der Siambenzoe ist erst durch nachträgliche Veränderung unter dem Einfluß der Luft und der Wärme entstanden. Bei der Unters. der Benzoe muß daher die Einw. der Luft und Wärme möglichst vermieden werden, Bedingungen, welche die von LÜDY gewählte Arbeitsweise nicht erfüllt. Das von LÜDY erhaltene braune Resinotannol dürfte daher ein sekundäres Oxydationsprod. gewesen sein.

Zur Gewinnung des *Lubanolbenzoats* befreit man die Harzmandeln durch kurze Behandlung mit wenig absol. Ä. bei 2—4° von der äußeren, amorphen Kruste, löst das so gereinigte Harz in Ä. u. behandelt die Lsg. in geeigneter Weise mit PAE. Die Mutterlauge liefert nach dem Einengen ein Gemisch von Lubanolbenzoat und Siaresinöl, welches durch k. Ä., in dem das Siaresinöl swl. ist, getrennt werden kann. Die Ausbeute an Lubanolbenzoat beträgt bei sorgfältigem Arbeiten — Einzelheiten im Original — ca. 17% des ungereinigten Harzes. Man bewahrt das Lubanolbenzoat, über dessen Zus. und Eigenschaften Vf. später berichten wird, im Dunkeln in einer CO₂-Atmosphäre bei möglichst niedriger Temp. auf. (Arch. der Pharm. 252. 341—49. 12/8. [Juni.] Graz. Botan. Inst. der Techn. Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

Muriel Wheldale und Harold Llewelyn Bassett, *Die Blütenpigmente von Antirrhinum Majus. III. Die roten und magenta farbigen Pigmente*. (Vgl. WHELDALÉ, Biochem. Ztschr. 7. 87; C. 1913. II. 1311; WHELDALÉ und BASSETT, Biochem. Ztschr. 7. 441; Proc. Royal Soc. London. Serie B. 87. 300; C. 1914. I. 898. 1840.) Während die elfenbeinfarbenen Varietäten von *Antirrhinum Majus* Apigenin und die gelben Varietäten Luteolin als Pigmente enthalten, ist die Sachlage bei den tiefer gefärbten Varietäten vom Gelbrot über Carmoisinrot bis zum Magentarot komplizierter, indem in diesen die beiden Flavone mit zwei *Anthocyaninen*, dem roten *Anthocyanin* u. dem *Magentaanthocyanin* gemischt sind. Vf. machen folgende Angaben über die Isolierung der Anthocyanine. Das nach der Hydrolyse der Blütenglucoside erhaltene rote Blütenpigment, das neben den Anthocyaninen auch die Flavone enthält, wird fein gepulvert mit absol. A. extrahiert, der zur Trockne verdampfte, gepulverte Extrakt im SOXHLET mit Ä. von den Flavonen befreit, in absol. A. gelöst und mit Ä. ausgefällt.

Rotes Anthocyanin: Nichtkrystallinisches, indischrotes Pulver, das bis 350° nicht schm. Ll. in absol. A., Pyridin, zl. in verd. SS., Essigester, Aceton, unl. in W., Ä., Chlf., Bzl. In konz. H₂SO₄ rote Lsg. mit schwachgrüner Fluorescenz. In Alkalien grüne Lsg., gibt mit Eisenchlorid grüne Färbung, die in Braun übergeht. Gibt mit Bleiacetat braungelben Nd. Enthält 51,81% C, 5,01% H, 43,18% O (aus der Differenz best.). Mol.-Gew. nach der ebullioskopischen Methode, sowie

aus dem Pb-Salz berechnet: 572, 560. Vf. stellen die Formel $C_{24}H_{27}O_{15}$ auf und bestimmen nach ZEREWITNOFF 12 Hydroxylgruppen.

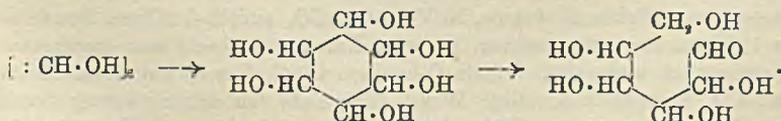
Magentaanthocyanin: Magentarotes Pulver von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen. Eisenchloridfärbung ist grün, nach Blau übergehend. Bleisalznd. ist tiefgrün. In alkal. Lsgg. stark fluoreszierend, grün im durchgängigen, rot im reflektierten Licht. Enthält 50,5% C, 5,11% H, 44,39% O. Mol.-Gew. nach den gleichen Methoden wie oben: 716, 714. Formel: $C_{30}H_{30}O_{20}$. Enthält nach ZEREWITNOFF 15 Hydroxylgruppen.

Es enthalten also beide Anthocyanine mehr O als die Flavone. Vf. nehmen an, daß sie entweder aus den Flavonen durch oxydative Kondensation entstanden sind, oder daß sie Flavone an Phenole oder Oxybenzoesäuren gebunden darstellen. (Biochem. Journ. 8. 204—8. April. [11/3.] Merton u. Cambridge.) FRANCK.

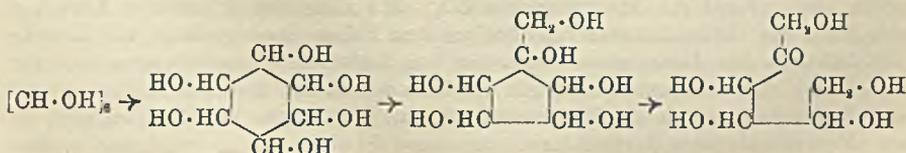
R. Kueny, Phytochemische Untersuchung der Früchte von *Phytolacca abyssinica* Hoffm. Die mittelfein gepulverten Früchte wurden nacheinander mit Pae., Ä., Chlf., A. und W. extrahiert, wobei folgende Bestandteile ermittelt wurden. — 1. Ein Fett, das sich in ein Öl u. ein festes Fett trennen ließ u. einen harzartigen Körper enthielt. — 2. Ein phytosterinähnlicher, ungesättigter Alkohol. — 3. Ein KW-stoff. — 4. Zwei flüchtige SS. — 5. Ein Saponin, welches bei der Spaltung in ein amorphes Prosaponin u. in Dextrose, Fructose u. Galaktose zerfiel. — 6. Eine eisengrüne Gerbsäure. — 7. Ein Schleim, der galaktose- und pentosenhaltig war. — Der K_2O -Gehalt der Asche wurde zu 23,76% ermittelt. Die Gegenwart eines Alkaloids konnte in den Früchten nicht festgestellt werden. — Es gelang dem Vf. nicht, das Saponin u. Prosaponin in völlig reiner Form zu erhalten, auch waren die dargestellten Acetyl- und Benzoylderivate amorph, so daß von einer Analyse abgesehen wurde. — Die von R. KOBERT durchgeführte physiologische Unters. ergab folgendes: Das Saponin wirkt an sich auf Blut schwach, liefert aber ein Anfangssapogenin von sehr starker hämolytischer Wrkg. Eine digitalinartige Wrkg. auf das Herz konnte bei beiden Prodd. nicht festgestellt werden. (Arch. der Pharm. 252. 350—81. 12/8. [24/6.] Straßburg i. E. Pharm. Inst. der Univ.)

DÜSTERBEHN.

E. Sernagiotto, Über den photosynthetischen Prozeß der grünen Pflanzen. Vf. nimmt an, daß sich bei dem photosynthetischen Prozeß der grünen Pflanzen aus der Kohlensäure unter der Einw. von W. nicht Formaldehyd, sondern das mit diesem tautomere ungesättigte Oxymethylen, $:CH \cdot OH$, bilde. Da dieses in freiem Zustande nicht bestehen kann, polymerisiert es sich, und zwar vorzugsweise zu fünf- und sechsgliedrigen Ringen. Durch Wanderung eines H-Atoms im Moment des Ringschlusses kann aus dem Ringgebilde eine offene Kohlenstoffkette entstehen. Es ergibt sich so folgender Reaktionstypus:



Die B. von Ketosen wäre in folgender Weise zu deuten:



Die Umlagerungen können sich natürlich während der Synthese vollziehen, ohne daß in allen Fällen die cyclischen Verbb. vorgebildet werden. Letztere können aber auch als beständige Endprodd. auftreten, wofür der Inosit und die verschiedenen aromatischen und hydroaromatischen Pflanzenstoffe Beispiele sind.

Durch die Hypothese des Vfs. läßt sich auch die B. von Kohlenhydraten mit geringerer oder größerer Kohlenstoffzahl oder mit verzweigter Kohlenstoffkette erklären. (Gazz. chim. ital. 44. I. 628—31. 18/6. Cagliari. Inst. f. allg. Ch.) PRAGER.

André Mayer und Georges Schaeffer, *Konstanz des Gehalts von Gesamtorganismen an phosphorhaltigen Lipoiden; Lipoidgehalt während des Wachstums. Anwendung auf die Biometrie.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 365; C. 1914. I. 1290.) Eine größere Anzahl warm- u. kaltblütiger Tiere wurde auf ihren Gehalt an Lipoid-P untersucht. Der Gehalt an Lipoid-P pro 1 kg Tier erwies sich für die einzelnen Spezies als sehr konstant; die betreffende Zahl wird *liposomatische Konstante* genannt. Verss. an Ratten verschiedenen Alters ergaben, daß kurz nach der Geburt der Gehalt der Tiere an Lipoid-P pro kg Tier beträchtlich steigt, darauf aber während des Wachstums konstant bleibt; das gleiche gilt für den Cholesteringehalt der Tiere pro kg Körpergewicht. Die gefundenen Tatsachen lassen sich für die Aufstellung biometrischer Beziehungen verwerten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 102—5. [6/7.*])

HENLE.

Emile F. Terroine, *Konstanz des Gehalts der Gesamtorganismen an Fettsäuren und an Cholesterin. Berechnung der Fettreserven.* (Vgl. vorst. Ref.) Normale und verhungerte Warm- und Kaltblüter wurden auf ihren Gehalt an Fettsäuren u. an Cholesterin untersucht. Der Gehalt von 1 kg Tier an Fettsäuren war bei normalen Tieren recht schwankend, bei verhungerten Tieren einer Spezies sehr konstant. Die Differenz zwischen den beiden Werten für ein Tierindividuum stellt die Größe der Fettreserven dar, die es zu seiner Verfügung hat. Der Gehalt von 1 kg Tier an Cholesterin erwies sich ebenfalls für verhungerte Tiere einer Spezies als sehr konstant; er war auffallend unabhängig von der Struktur des Organismus u. der Familie, welcher dieser angehörte, so daß z. B. für Barsche, Schleien, Frösche u. *Asterias rubens* derselbe Wert (1,4) gefunden wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 105—8. [6/7.*])

HENLE.

Johanne Christiansen, C. G. Douglas und J. S. Haldane, *Die Absorption und Dissoziation von Kohlendioxyd durch menschliches Blut.* Unter normalen Bedingungen ergab sich für die Beziehung zwischen dem CO_2 -Druck und der durch frisches, defibriniertes menschliches Blut aufgenommenen CO_2 -Menge eine wohldefinierte Kurve. Bei einem CO_2 -Druck von 40 mm Hg nahmen 100 Volumina O-haltigen menschlichen Blutes ca. 50 Volumina CO_2 auf; bei 80 mm Druck werden weitere 15 Volumina aufgenommen. O-freies Blut nimmt bei einem gegebenen CO_2 -Druck wesentlich mehr CO_2 auf als O-haltiges Blut. Der O hat demnach das Bestreben, CO_2 auszutreiben; diese Wrkg. hängt ab von der Sättigung des Hämoglobins. Die Aufnahme von O durch das Blut in den Lungen wirkt fördernd auf die Austreibung des CO_2 , und die Abgabe des O durch das Blut in den Geweben wirkt fördernd auf die Absorption des CO_2 . Mit Hilfe der gefundenen Kurven u. mit Hilfe von Beobachtungen über Steigen und Fallen des alveolären CO_2 -Druckes bei Anhalten des Atems nach Einatmung von Luft- CO_2 -Gemischen kann man den CO_2 -Druck des venösen, die Lungen erreichenden Blutes und die Geschwindigkeit des Blutstromes durch die Lungen berechnen. Messungen bei Ruhe ergaben für eine Person mit einem Gesamtblutvolumen von 4,7 l einen durchschnittlichen venösen

CO₂-Druck von 44,2 mm, und die Geschwindigkeit des Blutstromes betrug 7,7 l pro Minute. (Journ. of Physiol. 48. 241—71. 14/7. Oxford u. Kopenhagen.) HENLE.

Pierre Delbet und Armand Beauvy, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung ultravioletter Strahlen auf das hämolytische Vermögen und den kolloidalen Zustand von Blutserum*. Die Verss. wurden angestellt mit Kaninchen- u. Menschenblutserum, zur Bestrahlung diente eine HERAEUSsche Hg-Dampflampe. Es ergab sich, daß das hämolytische Vermögen nach ca. 75-minütiger Bestrahlung um die Hälfte zurückgegangen war, es erreichte nach 3—7 Stdn. sein vollständiges Ende. Die ultramikroskopische Unters. bestrahlter oder unbestrahlter Sera ergab keine Unterschiede. Die Kolloidkörner wanderten stets zum positiven Pol, zeigten also eine ausgesprochen elektronegative Ladung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 278—81. 20/7. [6/7.*].) GRIMME.

Bruno Kisch, *Untersuchungen über Hämolyse*. I. Mitteilung. *Die Hämolyse durch capillaraktive Stoffe bei Kaltblütern*. CZAPEK hat gelegentlich seiner Unterss. über Exosmose von Pflanzenzellen und Oberflächenspannung darauf hingewiesen, daß eventuell ähnliche Zusammenhänge bei der Hämolyse in Frage kommen könnten. Vf. suchte daher festzustellen, ob isocapillare Lsgg. oberflächenaktiver Stoffe von Einfluß auf die Hämolyse sind. Es wurden die Konz. und Oberflächentensionen von Lsgg. des Methyläthylpropyl-, i-Butyl-, i-Amylalkohol, des Ä. und Acetons bestimmt, durch die eben bei Selachiern und Teleostiern Hämolyse hervorgerufen war. Die Hämolyse wird nicht durch isocapillare Lsgg. hervorgerufen. Die oben hämolysierenden Konz. sind bei den verschiedenen Tierarten verschieden. — Ein konstanter Unterschied in der Oberflächentension des Serums von Männchen und graviden Weibchen war nicht festzustellen. Der Vergleich der Wirkungskurven der Hämolytica u. derselben Narkotica weist auf Zusammenhänge der Oberflächentension u. der Lipoidlöslichkeit bei den Hämolyse hervorrufenden Stoffen hin, doch sind auch noch andere bisher nicht festgestellte Beeinflussungen wahrzunehmen. (Inst. Ztschr. Biol. 1. 60—81. 7/4. [4/2.] Zoolog. Station. Neapel.) FRANCK.

W. E. Dixon und W. D. Halliburton, *Cerebrospinalflüssigkeit III. Die allgemeinen Wirkungen der Steigerung des Cerebrospinaldruckes*. (Vgl. S. 252.) Eine künstlich herbeigeführte, verhältnismäßig geringe Steigerung des Cerebrospinaldruckes verursachte bei Hunden Reizung des respiratorischen, vasomotorischen u. cardioinhibitorischen Zentrums. Wurde der Druck auf 300—400 mm Hg gesteigert, so hörte die Atmung in wenigen Sekunden auf, wogegen die beiden anderen Zentren zunächst tätig blieben, u. der arterielle Druck trotz der langsamen Herztätigkeit enorm anstieg. (Journ. of Physiol. 48. 317—27. 14/7. London u. Cambridge.) HENLE.

Edward Stafford Edie, *Einwirkung von Pepsin und Trypsin aufeinander*. Ein Überschuß von Trypsin hemmt die proteolytische Wrkg. des Pepsin in saurer Lsg. Die Hemmung wird nicht hervorgerufen durch die Ggw. eines an das Trypsin gebundenen Proteins, noch wird das Pepsin durch das Trypsin zerstört. Die pepsinhemmende Wrkg. des Trypsins wird durch Kochen seiner Lsg. vor der Zugabe zum Pepsin bis zu einem gewissen Grade zerstört. Vf. stellt die Vermutung auf, daß sich das Trypsin mit dem Protein in saurer Lsg. verbindet, so daß ein Überschuß von Trypsin, obgleich an und für sich nicht imstande, das Protein zu verdauen, das Pepsin an der völligen Verb. mit dem Protein hindert. In gleicher Weise verhindert ein Überschuß von Pepsin die proteolytische Kraft des Trypsins in alkal. Lsg., jedoch ist hier der Grad der Hemmung geringer als im umgekehrten Fall. Die hemmende Wrkg. wird auch hier durch Erhitzen vermindert, so daß

auch hier die vom Vf. aufgestellte Hypothese *mutatis mutandis* gilt. In beiden Fällen hängt der Grad der Hemmung der proteolytischen Wrkg. des einen Ferments durch das andere von den relativen Mengenverhältnissen der Fermente zueinander ab. Je größer die Menge des Pepsins, um so geringer die Verdünnung durch einen bestimmten Gehalt an Trypsin in alkal. Lsg. (Biochem. Ztschr. 8. 193—203. April. [11/3.] Aberdeen University.) FRANCK.

John Mellanby und V. J. Woolley, *Die Enzyme des Pankreas*. Teil IV. *Steapsin*. (Vgl. Journ. of Physiol. 47. 339; C. 1914. I. 999.) Die Beständigkeit des *Steapsins* in alkal. Lsg. erwies sich als ähnlich der des Trypsins. Aus frischem Pankreassaft verschwanden bei 40° pro Stde. 10%, bei 50° 50% *Steapsin*; bei 60° wurde das gesamte *Steapsin* innerhalb von 5 Min. zerstört. Die Beständigkeit des *Steapsins* in saurer Lsg. hängt ab von der H-Ionenkonzentration der Fl., in der es enthalten ist. In Ggw. großer Mengen höherer Fettsäuren ist es beständig, aber ganz geringe Mengen freier Mineralsäuren zerstören es rasch. In Ggw. von freiem Trypsin kann *Steapsin* nicht bestehen. Wird also Pankreassaft durch Enterokinase aktiviert, so verschwindet *Steapsin* in demselben Maße, wie sich Trypsin entwickelt. Diese Tatsache erklärt es, warum in frischem Pankreassaft nur Trypsinogen, und kein Trypsin enthalten ist.

Serum oder Eialbumin schützen wegen des in ihnen enthaltenen Antitrypsins, wenn sie zu sich aktivierendem Pankreassaft zugesetzt werden, das *Steapsin* vor der Zerstörung. Durch Galle oder Gallensalze wird die Wrkg. des *Steapsins* auf Fett wesentlich unterstützt; Neutralsalze und ähnliche Elektrolyte sind ohne Einfluß auf die Rk. — Für Spaltbarkeit des im Pankreassaft enthaltenen *Steapsins* in Enzym u. Koenzym ergab sich kein Anhalt. Serum oder Galle sind nicht imstande, *Steapsin* in aktiviertem Pankreassaft wiederzuerzeugen. Die Zerstörung des *Steapsins* durch Trypsin ist eine absolute. — Die Betrachtung der Eigenschaften des *Steapsins* u. seiner Beziehungen zu Trypsin läßt darauf schließen, daß *Steapsin* im wesentlichen aus Protein besteht; daß die Zerstörung des Trypsins in alkal. Lsg. nicht auf Selbstverdauung, sondern auf seiner ihm eigenen Unbeständigkeit beruht; daß obwohl die im Dünndarm obwaltenden, die B. von Trypsin begünstigenden Bedingungen der weiteren Existenz von *Steapsin* hinderlich sind, daß gleichwohl die Ggw. von Protein in der Kost die Fettverdauung fördern kann wegen der Fähigkeit des Proteins, das zuerst gebildete Trypsin zu adsorbieren. (Journ. of Physiol. 48. 287—302. 14/7. London. St. THOMAS'S Hospital.) HENLE.

Casimir Funk und Graf Erwin v. Schönborn, *Der Einfluß einer vitaminfreien Kost auf den Kohlenhydratstoffwechsel*. Es wurde der Glykogengehalt der Leber und der Zuckergehalt des Blutes von Tauben unter normalen Bedingungen und bei Fütterung mit künstlichen Nahrungsmischungen (Caseinogen, Fett, Zucker, Stärke, Salze) bestimmt. Bei Verfütterung der vitaminfreien Kost zeigte sich Tendenz zu Hyperglykämie mit Herabsetzung des Glykogengehalts der Leber. (Journ. of Physiol. 48. 328—31. 14/7. London. Cancer Hospital.) HENLE.

I. Traube und N. Onodera, *Über den Kolloidalzustand von Alkaloiden. Beziehungen zwischen Oberflächenspannung, Teilchengröße und Giftigkeit*. (Vgl. TRAUBE, Biochem. Ztschr. 42. 470; C. 1912. II. 1139.) Bezüglich des Zusammenhanges von Giftwrkg. u. Polymerisationsvorgängen wurde folgendes festgestellt: Freie Alkaloide sind oberhalb eines gewissen Molekulargewichtsgrenzwertes im Wasser in kolloidem Zustande enthalten, während es die Salzlgg. nicht sind. Letztere vermindern auch die Oberflächentension des W. nur gering, während die Freimachung der Alkaloidbasen aus ihren Salzlgg. durch Alkalizusatz eine bedeutende Tensionsverminderung

verursacht. Gleichzeitig damit steigt die Giftigkeit solcher Lsgg., die Tropfen-
größe gibt also Auskunft über die Giftwrkg. auf Kaulquappen, Fische usw. Die
Lsgg. der freien Alkaloide sind nicht stabil, Größe der dispersen Teilchen und
Oberflächentension nehmen mit dem Alter zu, die Giftigkeit sinkt, durch Alkali-
zusatz werden die Polymerisationen wieder aufgehoben. Ebenso sind von Einfluß
auf Teilchengröße, Oberflächenspannung und Giftwrkg. der Temp. oder antago-
nistische Stoffe. Vf. weist auf den Zusammenhang dieser Befunde über die
toxischen Erscheinungen der Alkaloide mit seinen Unterss. über die Entgiftung
der Toxine durch Antitoxine hin. Die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung
und Giftwrkg. werden im Rahmen der TRAUBESchen *Haftdrucktheorie* erörtert, es
wird auf die Abhängigkeit der Massenwirkungsgesetzes bei biologischen Vorgängen
von dem Gleichbleiben des Binnendruckes und der Oberflächenspannung während
der Rk. hingewiesen, sowie die lokalen Wrkgg. der Alkaloide mit der alkalischen
Rk. der Gewebsteile erklärt. (Int. Ztschr. Biol. 1. 35—59. 7/4. [1/2.] Charlotten-
burg. Techn. Hochschule.) FRANCK.

N. K. Koltzow, *Über die Wirkung von H-Ionen auf die Phagocytose von*
Carchesium lachmani. Die Verhinderung der phagocytären Aufnahme von chine-
sischer Tusche durch *Carchesium lachmani* geschieht durch Erhöhung des H-Ionen-
gehalts des W.: es ist also die *Phagocytose* eine Funktion der H-Ionenkonzentration.
Bei etwa $10^{-4.5}$ m H-Ionen werden die ersten Spuren der Säurewrkg., die Sedi-
mentierung der Tusche auf den Cilien, nachweisbar, bei 10^{-4} m H-Ionenkonzent-
ration werden keine schwarzen Vakuolen gebildet. Vf. schlägt vor, diese bio-
logische Methode zur Best. der H-Ionenkonzentration zu benutzen. Bei sehr verd.
Lsgg. mit geringer Leitfähigkeit ist diese Methode sogar genauer als die elektro-
metrische Best. (Int. Ztschr. Biol. 1. 82—107. 7/4. [2/3.] Moskau.) FRANCK.

Hans Freund, *Über die biologische Wirkung bestimmter Eiweißspaltprodukte*.
(Vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. 20. 61; C. 1914. I. 1199.) Nach einigen einleitenden
Bemerkungen über die biologische Wrkg. von nativen Eiweißkörpern etc. berichtet
Vf. über eigene Tierverss. mit *Nucleoprotein*, *Nucleohiston*, *Histon* und *Histopepton*.
Es ergab sich, daß die zus. Eiweißkörper als solche verhältnismäßig ungiftig sind.
Sie wirkten in den angewandten Gaben nicht auf den Blutdruck und führten zu
keinem besonderen allgemeinen Symptom. Die Eiweißbestandteile der zus. Proteine
aber (*Histon*, *Globin*) erwiesen sich im Gegensatz zu den Proteinen (*Casein* etc.)
als giftig. Sie führten zu einer ausgesprochenen Blutdrucksenkung, sie beeinflussten
die Atmung und Körperwärme und verursachten bereits in geringer Menge den
Tod. Dabei ist bemerkenswert, daß diese Wrkg. auch dem arteigenen Eiweiß
zukommt.

Nach den Ergebnissen, welche mit den Protaminen u. Histonen früher erhalten
worden waren, bestand die Wahrscheinlichkeit, daß diese Wrkg. dem Reichtum an
Diaminosäuren zuzuschreiben sei. Es zeigte sich aber bereits beim *Globin* (l. c.),
daß der Diaminosäuregehalt allein für die Giftigkeit nicht ausschlaggebend sein
kann. Die giftigen Eigenschaften beruhen ohne Zweifel auf einer eigenartigen
Gesamtkonstitution, in der dann immerhin bei den Histonen und Protaminen der
Reichtum an Diaminosäuren, beim *Globin* der hohe Gehalt an Histidin eine Rolle
spielt. (Pharm. Zentralhalle 55. 803—8. 3/9. Radebeul.) DÜSTERBEHN.

H. Guillemard und G. Regnier, *Beobachtungen über die physiologische Wir-
kung des Klimas hoher Berge*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 358; C. 1914.
I. 1293.) Bei Personen, die nach mehrtägigem Aufenthalt in großen Höhen wieder
in die Ebene herabgestiegen waren, beobachtete man häufig eine bedeutende Puls-

verlangsamung und eine Vertiefung der Atmung. Die Erscheinungen waren unabhängig von der beim Abstieg entfalteteten Muskeltätigkeit und traten, gewissermaßen als Spätsymptom, nur dann auf, wenn der Bergaufenthalt deutliche Erscheinungen der Bergkrankheit hervorgerufen hatte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 96—98. [6/7.*])

HENLE.

Medizinische Chemie.

M. Ruprecht, *Praktische Winke zur permucösen Aल्पinanästhesie. V. Beitrag zur Anästhesierungstechnik.* Vf. beschreibt die bei der Anästhesierung der Nase, des Kehlkopfs und des Trommelfells mittels Aल्पin einzuhaltende Arbeitsweise. Als Stammlsg. wird ein Gemisch aus gleichen Teilen einer 20% ig. Aल्पin- und einer 1%₀₀ ig. Suprareninlg. verwendet. (Ztschr. f. Laryngologie, Rhinologie etc. 1914. 197—204. Bremen; Sep.)

DÜSTERBEHN.

Marie Phisalix, *Impfung gegen experimentelle Tollwut mit dem schleimigen Hautsekret der Batracier und dem Gift der Otter.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 1160; C. 1914. I. 277.) Kaninchen, denen zunächst Schleim von Salamandra muculosa und sodann eine wss. Lsg. des Giftes der Otter injiziert worden war, erwiesen sich als immun gegen das Virus der Tollwut; die Injektion des Salamanderschleimes allein oder des Schlangengiftes allein genügte nicht, um diese Immunität herbeizuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 111—13. [6/7.*])

HENLE.

Ludwig Czapski, *Ein Fall extremster Acidosis im Verlauf des Diabets mellitus.* Ein 16 jähriger Diabetiker schied während der letzten 10 Tage vor seinem Tode täglich ca. 110 g β -Oxybuttersäure + Acetessigsäure aus; die β -Oxybuttersäure war in freiem Zustand im Harn enthalten. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 77. 218 bis 225. 10/7. Berlin. Krankenhaus am Friedrichshain)

HENLE.

J. M. H. Campbell, C. Gordon Douglas und F. G. Hobson, *Die Empfindlichkeit des respiratorischen Zentrums gegen Kohlendioxyd, und der tote Raum bei Hyperpnoe.* (Vgl. Journ. of Physiol. 47. 301; C. 1913. II. 1065.) Verss. am Menschen ergaben, daß bei der durch Einatmung von CO₂-haltiger Luft erzeugten Hyperpnoe der tote Raum wesentlich vergrößert ist. Ein Ansteigen des alveolären CO₂-Druckes um 2,5 mm genügte, um die Ventilation der Alveolen um 10 l zu steigern, und ein Ansteigen des alveolären CO₂-Druckes um 2 mm genügte, um die Gesamtventilation der Lungen um 10 l zu steigern. (Journ. of Physiol. 48. 303 bis 316. 14/7. Oxford. Physiol. Lab.)

HENLE.

Marie Phisalix, *Wirkung von Tollwutvirus auf Frösche und Schlangen.* Entgegen der Annahme zahlreicher Forscher, daß Kaltblüter gegenüber Tollwutinfektion indifferent seien, konnte die Vf. nachweisen, daß Schlangen und Salamander auf Tollwutvirus in kürzerer oder längerer Zeit durch letale Paralyse reagieren, einerlei, auf welche Weise die Intoxikation ausgeführt wurde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 159. 276—78. 20/7. [13/7.*])

GRIMME.

L. Lichtwitz, *Die Adsorptionstherapie.* Der Vf. bespricht die Bedeutung der Mittel mit großer Oberfläche gegen Vergiftungen, Magenerkrankungen usw. (Naturwissenschaften 2. 834—36. 28/8.)

SCHÖNFELD.

W. Storm van Leenwen, *Quantitative pharmakologische Untersuchungen über die Reflexfunktionen des Rückenmarks an Warmblütern.* 2. Mitteilung. Chloroform-

gehalt des Blutes während der Narkoselaufbewegungen der Katze. Der Chloroformgehalt des Blutes im Stadium der leichten Narkose wurde vom Vf. einmal bestimmt und betrug 0,013%. Für den Chloroformgehalt des Blutes im Stadium der tiefen Narkose wurde als untere Grenze 0,019% und als obere Grenze 0,036% gefunden. Die Laufbewegungen bei Katzen können also in einem Stadium der Narkose auftreten, in dem sonst gar keine Reflexe mehr auslösbar sind, und auch die Narkosestarre verschwunden ist. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 159. 291—98. 31/8. Utrecht Pharmakolog. Inst. d. Reichsuniv.)

RONA.

Mineralogische und geologische Chemie.

H. Haga und F. M. Jaeger, *Über Röntgenogramme des Boracits, oberhalb und unterhalb seiner Umsetzungs-temperatur.* In einem speziell konstruierten Erhitzungsapparat (s. Abb. im Original) wurden die Röntgenogramme des optisch-anormalen Boracits hergestellt. Es ergab sich aus der Unters., daß durch Erhitzen auf 266° der Boracit optisch-isotrop wird, und zugleich eine Änderung in der Molekulargruppierung auftritt. Die Dimorphie des Boracits steht zweifellos mit einer Änderung der Molekulargruppierung in Zusammenhang. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1914. 725—32. 12/2. Groningen. Sep. vom Vf.)

SCHÖNFELD.

Paul Rohland, *Die kolloidalen Eigenschaften der Terra rossa.* Die Terra rossa, eine Roterde aus dem Karst, ist ein kolloidal veranlagtes Silicat, d. h. ein solches, das in Berührung mit W. zahlreiche Kolloide bildet. Die Plastizität der Erde beruht auf der B. von kolloidalen Hydroxyden von Fe, Si, Al; das Bindevermögen und die Schwindung beim Erhitzen hängen hiermit zusammen. Ein Vers. des Vfs. zeigt, daß auch in geglühter Roterde, in der die Kolloide irreversibel geworden sind, Fe durch Ca ersetzt werden kann. Die Erde adsorbiert als Kolloid Anilinfarbstoffe und Pflanzenfarbstoffe wie Safran; daher läßt sich die colorimetrische Methode zur quantitativen Best. der Kolloide auf roterdehaltige Böden anwenden. Die Rk. der Kolloide auf Hydroxylionen erklärt den Bodenbearbeitungsprozeß der „Mergelung“; dabei wird durch die Hydroxylionen des Kalkes eine Bindung und Ausflockung der Kolloidstoffe erzielt, die mit einer Volumvergrößerung und Auflockerung des Bodens verbunden ist. (Kolloid-Zeitschrift 15. 96—98. August. [19/5.] Stuttgart.)

BYK.

L. Francesconi, *Die Radioaktivität der sardinischen Mineralien.* Vf. hat eine Reihe Mineralien der Insel Sardinien auf Radioaktivität untersucht und eine solche besonders in einigen Pb- und Cu-Mineralien gefunden. Ausführlichere Mitteilungen sollen folgen. (Gazz. Chim. ital. 44. I. 678—79. 18/6. Cagliari. Univ.-Inst. f. allgemeine Chemie.)

BYK.

Richard Lang, *Lublinit, die monokline Modifikation des Calciumcarbonats.* Lublinit ist die monokline Modifikation des wasserfreien Calciumcarbonats neben dem amorphen Bütschliit, dem hexagonal-rhomboedrischen Calcit, dem rhombischen Aragonit und dem schwach doppeltbrechenden Vaterit. Der Lublinit besteht aus feinsten, glasklaren Nadelchen oder Härchen von 1—2 μ Dicke und bis 1 mm Länge. Spaltbarkeit und Zwillingsbildung fehlen. Chemische Zus. CaCO_3 . Hohe Licht- und Doppelbrechung, optisch-negativer Charakter der Hauptzone. $c = b$, $b = c$, $\alpha = \text{ca. } 1,48$, $\beta = \text{ca. } 1,54$, $\gamma = \text{ca. } 1,66$. D. ca. 2,65. Rasche Erkennung durch chromatische Rkk. möglich. Durch Kochen in Kobaltnitratlg. viel langsamer als Calcit und Aragonit, nämlich erst nach ca. 20 Minuten, gefärbt

(spezifisch lila). Aus Ferrosalzslgg. fällt er wie Calcit gelbbraunes Eisenhydroxyd. Mit dem Silbernitratkaliumbichromatreagens wird Lublinit viel langsamer gefärbt als Calcit und Aragonit (durch $\frac{1}{50}$ -n. Silbernitratlsg. tritt bei Lublinit in 20 Sekunden noch keine wesentliche Rk. ein, während Calcit bereits stark angegriffen ist). Der Lublinit bildet schimmel- oder flaumartige Überzüge auf Klüften und in Höhlungen der Gebirge als Absatz aus W. Vielfach ist er filzartig verfestigt und bildet dann die milchweiße, stark poröse, spezifisch leichte, zerreibliche *Bergmilch*. Die Bergmilch ist oft durch die Atmosphärrillen mehr oder weniger in Calcit umgewandelt (Calcitpseudomorphosen). Die Umwandlung läßt sich u. Mk. und mittels Farbrkk. erkennen (am besten Silbernitratkaliumbichromat). Zumeist weist auch eine Verhärtung der Bergmilch schon äußerlich auf die Pseudomorphosierung hin. Die B. des Lublinit erfolgt bei niederen Temp. in der Zone der Diagenese, d. h. unter der herrschenden Einw. der CO_2 und unter Ausschluß des atmosphärischen O. (N. Jahrb. f. Mineral., Beilageband 38. 121—84. 30/6.) ETZOLD.

O. B. Böggild, *Ussingit, ein neues Mineral von Kangerdluarsuk*. Das hell- bis dunkelvioletrote Mineral, über dessen Auftreten nichts näheres bekannt ist, kristallisiert triklin und zudem ausgeprägt pseudomonoklin, wie durch die Spaltrichtungen und die optischen Verhältnisse bestimmt wurde, da Kristallflächen fehlen. Glas- bis Perlmutterglanz. Kein Pleochroismus. Härte 6—7. D. 2,495. Schwache Licht-, sehr starke Doppelbrechung. Häufig Zwillingsstreifung, meist aber recht unregelmäßig. CHRISTENSEN fand 58,74 SiO_2 , 17,73 Al_2O_3 , 19,91 Na_2O , 4,19 H_2O , im ganzen 100,57, welche Werte am besten der Formel $\text{HN}_{3,2}\text{Al}(\text{SiO}_3)_3$ entsprechen, so daß ein ausgeprägtes Metasilicat vorliegt. Trotz mancher Ähnlichkeiten mit den Zeolithen, z. B. dem leichten Schmelzen unter starkem Aufblähen, scheint der Ussingit nicht zu dieser Gruppe zu gehören, wie sich auch aus seinem offenbaren Auftreten in den Pegmatitgängen des Naujaits ergibt. Die drei bekannt gewordenen Stücke werden eingehend beschrieben, in dem einen ist der Ussingit mit dem Feldspat schriftgranitisch verwachsen und wird von Sodalith pikilitisch durchdrungen. (Ztschr. f. Kristallogr. 54. 120—26. 14/7. Kopenhagen.) ETZOLD.

Thorolf Vogt, *Über die Flußpat-Yttrifluoritgruppe*. Im weiteren Verfolg seiner Arbeit über den Yttrifluorit (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 373; C. 1911. II. 299) untersuchte Vf. das System CaF_2 — YF_3 und gelangte zu folgenden Resultaten: Aus Schmelzfluß kristallisiertes Calciumfluorit nimmt Yttriumfluorit bis etwa 50 Gew.-% YF_3 u. Ceriumfluorit wenigstens bis 55,8 Gew.-% CeF_3 auf. Es entsteht in dieser Weise ein dreieckiges Gebiet von regulären Mischkristallen zwischen den 3 Komponenten. Innerhalb dieses Dreiecks sind bis jetzt mehrere reguläre Mineralien von verschiedener Zus. bekannt u. andere wahrscheinlich zu erwarten. Es empfiehlt sich deshalb, eine bestimmte Terminologie zu fixieren. Reguläre Mischungen von Calciumfluorit in der Richtung zu Yttriumfluorit sind schon Yttrifluorit genannt. Cerfluorit (Calciumfluorit in der Richtung auf Cerfluorit) ist bis jetzt nur künstlich dargestellt. Mischungen von Yttrifluorit und Cerfluorit sollten den alten Namen Yttrifluorit behalten. Selbstverständlich sind die Grenzen nicht zu eng zu ziehen, Yttrifluorit kann ein wenig Cerfluorit enthalten und umgekehrt. Die erwähnten regulären Mineralien gehören zu einer natürlichen Mineralgruppe, die sich eng an den Fluorit schließt und daher Fluorit-Yttrifluoritgruppe genannt wird. (N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 9—15. 4/8. Kristiania.) ETZOLD.

F. Zambonini, *Hydromelanothallit*. Umwandlungsprodukt des Melanothallits. Vielleicht reguläre, smaragd- bis gelblichgrüne, mikroskopische, isotrope Plättchen. Zus. $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bei 100° wird das Mineral unter Wasserverlust braun, an

der Luft wieder grün. In H_2O teilweise, in verd. SS. vollkommen l. Gefunden am Rande des Kraters von 1906. SCACCHI fand 28,25 (57,37) $CuCl_2$, 31,37 (31,39) CuO , 10,38 (11,24) H_2O . Vielleicht war etwas Hydrocyan beigemischt. (Mineralogia vesuviana 57—58; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 8—9. 4/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Arthur P. Thompson, *Die Beziehung von Pyrrhotit zu Chalcopyrit und anderen Sulfiden*. Vf. zeigt mittels einer metallographischen Unters. von Pyrrhotiten verschiedener Lokalitäten, daß 1. unter den metallischen Sulfiden, wo sie nebeneinander vorkommen, zuerst Pyrit, dann Sphalerit, Pyrrhotit und zuletzt Chalcopyrit entstanden sind; 2. in manchen Fällen, obzwar die Entstehungsverhältnisse des Pyrrhotits und Chalcopyrits beinahe dieselben sind, wird jedoch Pyrrhotit zuerst gebildet; 3. Sphalerit kommt unter verschiedenen Verhältnissen vor, wird aber gewöhnlich später gebildet; 4. das Vorhandensein von Ag und Au in verhältnismäßig großen Mengen kann nicht in polierten Schliften festgestellt werden; 5. die Bildungsperioden der verschiedenen Sulfide können nicht immer scharf voneinander unterschieden werden, es können auch mehrere gleichzeitig entstehen; 6. Lsgg. der zuletzt niedergeschlagenen Sulfide haben gewöhnlich die zuerst gebildeten und das Gangmineral ersetzt und imprägniert. In dieser Beziehung ist Chalcopyrit besonders aktiv, Bleiglanz auch, aber in geringerem Maße. Die Quarzgänge sind öfters korrodiert und durch spätere metallführende Lsgg. ersetzt. (School of Mines Quarterly 34. 385—95; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 9. 4/8. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

H. Bücking, *Bournonit und Xanthokon von St. Kreuz im Lebertal*. 1. *Bournonit* wurde reichlich auf dem Bleiglanz führenden Muslochgang und in einzelnen Fällen auf dem kupfererzführenden Schwerspatgang von Grandegoutte nördlich Leberau auf Quarz aufgewachsen gefunden. Das erstere Vorkommen bestand nach DÜRR aus 43,35 Pb, 12,86 Cu, 24,53 Sb und 19,17 S. — *Xanthokon* sitzt im Wilhelmstollen in Gestalt kleiner, einzelner Täfelchen mit Proustit in den offenen Zwischenräumen schaliger Markasitmassen. Die Täfelchen sind ausgesprochen rhombisch u. ergeben 1,9817 : 1 : 1,0152, $\beta = 88^\circ 47'$. Krystallographische Details s. im Original. (Mitt. d. geol. Landesanstalt von Els.-Lothr. 8. 201—13; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 10—11. 4/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

F. Zambonini, *Molybdosodalith*. Es ist der grüne, Cl-ärmere, aber etwas Mo enthaltende Sodalith von der Somma. D. 2,387. Brechungskoeffizienten höher als beim gewöhnlichen Sodalith. Nach 3 alten Analysen FREDDAS schreibt Vf. die Formel: $3Na_4(Al \cdot Cl)Al_7(SiO_4)_8 \cdot Na_4(Al \cdot NaMoO_4)Al_2(SiO_4)_3 \cdot 20NaAlSiO_4$. (Mineralogia vesuviana 214—16; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 13. 4/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

F. Zambonini, *Natrodavyn*. Das neue Mineral ist ein Glied der Davynmikrosommitreihe, hat nach STEINMETZ die untenstehende Zus., unterscheidet sich also von den anderen Gliedern jener Reihe durch das gänzliche Fehlen des K und die große Menge CO_2 . Vollflächig hexagonal, $a : c = 1 : 0,836$ (vielleicht ist die c-Achse zu verdoppeln). Härte 6, D. 2,49—2,501. Doppelbrechung schwach positiv. Aufgewachsen in Kalkblöcken der Somma mit Vesuvian oder auch mit Granat, Glimmer, Sanidin, Pyroxen oder mit Amphibol.

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Na_2O	Cl	CO_2	SO_3	Summe	— O = 2Cl	Summe
31,01	28,04	13,81	15,66	4,81	5,61	2,14	101,08	1,08	100,00.

(Mineralogia vesuviana 188—91; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 14. 4/8. Ref. BAUER.) ETZOLD

A. Hutchinson und W. Campbell Smith, *Sericit von Nordwales und Pennin und Labradorit von Irland*. 1. *Sericit*. Blaßgrüne, dünne Plättchen auf Klüften und einen lagerförmigen Dolerit durehsetzenden Quarzadern. Optische Eigenschaften s. im Original. D. 2,798. Zus. 1, demnach Orthosilicat vom Typus I der CLARKE'schen Formeln. — 2. *Pennin* von Recess, County Galway in Irland. In Adern und auf Klüften eines Ophicalcits (Connemaramarmor). Bis 1 cm große Tafeln. D. 2,619, Zus. 2. — 3. *Labradorit* von County Down. Große Einsprenglinge in schwarzer, sehr dichter, aus leistenförmigem Plagioklas, Augit und grünem Glas bestehender Grundmasse (Intrusivgänge). Tafeln, nach dem Karlsbader Gesetz verzwillingt oder nach dem Albitgesetz polysynthetisch verzwillingt. D. 2,706. Zus. 3, danach unter Vernachlässigung des Glühverlustes u. Eisenoxyds die Formel $33\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 5\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 62\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (= 38Ab 62An).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O (Glühverl.)	Summe
1.	46,51	36,58	0,51	0,48	0,44	0,46	7,54	1,77	5,14	99,73
2.	34,81	16,21	1,09	0,36	0,75	30,05	1,85	—	14,60	99,72
3.	52,33	30,22	0,40	—	12,52	—	0,85	3,62	0,36	100,30.

(Mineral. Mag. 16. 264—71; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 14—16. 4/8. Ref. BUSZ.)
ETZOLD.

E. A. Wülfing und K. Becht, *Über neue Turmalinanalysen*. Es werden fünf von DITTRICH durchgeführte Analysen angeführt, aus denen sich ergibt, daß die Turmaline Ti₂O₃ anstatt TiO₂ enthalten. Die bisher aufgestellten Eisen- und Magnesiummoleküle entsprechen höchstwahrscheinlich noch nicht den tatsächlichen Verhältnissen. Besonders das Aufgeben der isomorphen Vertretung von Fe u. Mg, die sonst im Mineralreich allgemein verbreitet ist, scheint Vff. bedenklich. Es ist ein neuer Ausdruck dafür, daß in den Molekülen des Turmalins etwas uns bis jetzt noch Unklares vor sich geht. (Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math.-nat. Kl. 20. 10 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 21—22. 4/8. Ref. HENGLEIN.)
ETZOLD.

F. Zambonini, *Rivait*. Das verworren faserige, lavendel- bis dunkelhimmelblaue Mineral fand sich im Schlammstrom von 1906. Es ist wahrscheinlich monoklin, leicht schmelzbar, färbt die Flamme lebhaft gelb, wird von HCl nicht angegriffen und besitzt schwache Doppelbrechung. Aus der Analyse wird die Formel $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Si}_2\text{O}_6$ berechnet:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	CoO	NiO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
66,38	0,10	0,79	0,30	0,38	Sp.	Sp.	18,45	0,74	10,96	1,20	1,39.

(Mineralogia vesuviana 16—18; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 28. 4/8. Ref. BAUER.)
ETZOLD.

J. B. Tyrrell und R. P. D. Graham, *Yukonit, ein neues wasserhaltiges Arseniat von Eisen und Calcium von Tagish Lake, Yukon Territory, Canada, und der mit ihm vergesellschaftete Symplesit*. Der Yukonit kommt mit Bleiglanz und anderen Sulfiden in einem Quarzgang vor, ist fast schwarz mit einem Stich ins Braune, bildet kongretionsartige MM. und ist isotrop und amorph. Härte zwischen 2 u. 3. Strich bräunlichgelb. Sehr spröde mit ebenem, bis muscheligen Bruch. Beim Eintauchen in W. zerspringt das Mineral unter Gasentwicklung. D. beim Eintauchen in W. 2,65, nach 30 Stdn. auf 2,86 steigend. Das abgegebene Gas ist CO₂ mit wenig N. Nach den beiden Analysen (die eine in Klammer) wird die Formel $(\text{Ca}_2, \text{Fe}_2^{\text{III}})\text{As}_2\text{O}_8 \cdot \text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aufgestellt. Hydratwasser wurden 11,96% gefunden. Der Yukonit schmilzt leicht unter Aufblähen und Entwicklung von Arsenoxyddämpfen. Wird die Zus. des Arseniosiderits als $(\text{Ca}_3, \text{Fe}_2^{\text{III}})\text{As}_2\text{O}_8$ angenommen,

so kann der Yukonit als ein Arseniosiderit mit 5 Molekülen W. aufgefaßt werden. Der Pitticit ist dem Yukonit sehr ähnlich. — Der *Symplesit*, $\text{Fe}_3^{11}\text{As}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, kommt als grünliche Fasern in geringen Mengen als Begleiter des Yukonits vor. Vf. glauben, dies sei das erste Symplesitvorkommen in Amerika.

CaO	Fe_2O_3	As_2O_5	H_2O	Summe
10,00 (10,14)	35,72 (36,81)	34,06 (33,83)	20,28 (20,28)	100,06 (101,06)

(Transactions of the R. Soc. of Canada 1913. 7; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 31. 4/8. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

R. P. D. Graham, *Notiz über das Vorkommen von Skorodit etc. in Cobalt, Northern Ontario, Canada*. Eine braune, dem Yukonit ähnliche Substanz wurde in einem Gang der Nipissingmine gefunden, dieselbe ist amorph, mit muscheligen Bruch, Glas- bis Fettglanz und Härte 3—4. D. 2,83. Die Analyse stimmt ziemlich gut mit $\text{R}_3^{11}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, d. h. Erythrit, wo $\text{R}^{11} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$, überein, die berechneten Procente führen jedoch auf $7\text{H}_2\text{O}$. — Mit dieser Substanz kommt *Skorodit* in ganz kleinen gelben Krystallen vor. Dieselben sind durchsichtig mit hohem Glanz. 0,8785 : 1 : 1,0550. D. 3,235. Mittlere Lichtbrechung 1,76. (Transactions of the R. Soc. of Canada 1913. 7; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 31—32. 4/8. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

F. Zambonini, *Bassanit*. Neues Mineral von der Zus. CaSO_4 , bildet in Drusenräumen gewisser Leucittephrite bis 1 cm große Krystalle von der Form des Gipses, aber ohne W., das sie durch große Hitze verloren haben. Die Krystalle sind leicht zerreiblich u. bestehen aus mikroskopischen, parallel angeordneten Nadelchen, die grade auslöschten und schwach doppelt brechen. D. 2,69—2,79. In W. bleibt der Bassanit unverändert, vielleicht ist derselbe die von LACROIX beim Entwässern des Gipses erhaltene hexagonale Modifikation.

SO_3	CaO	H_2O	Summe
58,50	40,65	0,60	99,75.

(Mineralogia vesuviana 327—28; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 34. 4/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

F. Zambonini, *Wernadskyt*. Der in vesuvischen Fumarolen gebildete Dolerophan (Cu_2SO_3) geht an der Luft in ein schön grasgrünes Prod. über, das sich u. Mk. als homogenes Aggregat winziger doppelbrechender Kryställchen erweist. Härte 3,5. Schwerer als Methylenjodid. Vor dem Lötrohr gibt es auf Kohle Kupfer, im Rohr wird es schwarz u. gibt W. In SS. II. SERRA fand 37,01 SO_3 , 49,15 CuO u. 13,84 H_2O , demnach ist die Formel $4\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, welche kein bekanntes basisches Kupfersulfat besitzt. (Mineralogia vesuviana 337—39; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 34—35. 4/8. Ref. BAUER.) ETZOLD.

F. Loewinson-Lessing, *Über die chemische Natur der Feldspatamphibolite*. Vf. unterscheidet 1. Amphibolite, die durch die Umkrystallisation der Eruptivgesteine (selten auch der Sedimentgesteine) im festen Zustande sich bilden, d. h. echte Vertreter der krystallinen Schiefer = *Paraamphibolite*. — 2. Amphibolite, die aus den Sedimentgesteinen (meistens aus den Kalksteinen) auf dem Wege des hydrochemischen Metamorphismus sich gebildet haben = *Metaamphibolite*. (Ann. de l'Inst. Polytechn. d. St. Pétersbourg 15. 559—76; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 63. 4/8. Ref. LUCZIZKY.) ETZOLD.

A. C. Lawson, *Fanglomerat, ein Trümmergestein von Battle Mountain, Nevada*. Zu Battle Mountain wurde eine eigentümliche alte Wüstenbeckenablagerung be-

obachtet. Die Schichten haben analog den quarzitischen Sandsteinen kieseliges Bindemittel, das in diesem Falle aber eckige Fragmente verschiedener präexistierender Gesteine miteinander verkittet. Ähnliche noch unverkittete Trümmergesteine bilden sich durch Zusammenschwemmung in rezenten Wüsten. Vf. zeichnet diesen petrographischen Typ durch den Namen *Fanglomerat* aus. (Bull. Geol. Soc. Amer. 23. 72; N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 64. 4/8. Ref. WETZEL.) ETZOLD.

S. Martius, *Über anstehenden Nephrit im südlichen Apennin*. Im südlichen Apennin tritt Nephrit, mit Gabbro und Serpentin verknüpft, gangartig auf. Bei seiner B. sind vom Gabbro in den Serpentin hineinsetzende Gänge beteiligt gewesen. Stellenweise mag Peridotitsubstanz an der Nephritbildung teilgenommen haben, da chloritische Züge von Serpentin in den Nephritgang hineinziehen. Das Vorkommnis von Episcopia hat D. 2,99 und Zus. 1., demnach $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{MgO} (+ \text{FeO}) = 4,5 : 1 : 2,9$, für dasjenige vom Monte Brancato (Latronico) ergab sich D. 3,06, 2. und $\text{SiO}_2 : \text{CaO} : \text{MgO} = 4,3 : 1 : 2,7$:

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	CO_2	H_2O unter 110°	H_2O 110–1250°	Summe
1.	56,48	Sp.	0,43	0,98	3,15	11,62	23,26	—	—	4,27	100,19
2.	56,83	—	Sp.	1,46	2,72	12,26	22,51	0,50	0,28	3,25	99,81.

(N. Jahrb. f. Mineral. 1914. II. 1—8. 4/8. Bonn.)

ETZOLD.

B. Grengg, *Über Ferrithöfe um Zirkon in Quarzporphyren und denselben nahestehenden Gesteinen*. Vf. beobachtete in vielen Quarzporphyren, Granitporphyren, Felsitporphyren, Granophyren, Mikrograniten, Rhyolithen u. ähnlichen Gesteinen, besonders um die kleineren Zirkone rotbraune, nach außen meist ziemlich unvermittelt absetzende Säume, die vorwiegend aus feinstem Ferritstaub bestanden, mitunter auch mit etwas größeren, durchsichtigen bis undurchsichtigen, gelbroten bis schwarzbraunen Körnern untermischt waren. Am häufigsten waren dieselben in an und für sich ferritreichen Gesteinen, fehlten aber beispielsweise dem Keratophyr von Pasel a. Lenne, dem Liparit von Eisenbach bei Schemnitz, dem Trachyt von Perlenhardt usw. Für einen Zusammenhang dieser Ferrithöfe mit radioaktiver Einw. von seiten der Zirkone spricht das Fortsetzen der pleochroitischen in die Ferrithöfe, sowie die übereinstimmende Breite beider. Eisenhaltige, in den Gesteinen zirkulierende Lsgg. mögen unter dem Einfluß radioaktiver Strahlungen der Beimengungen des Zirkons unter vorwiegend Fe_2O_3 -Abscheidung zersetzt worden sein, eine experimentelle Bestätigung dieser Annahme ließ sich jedoch bis jetzt nicht erbringen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 518—30. 1/9. Wien.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

O. Tunman, *Kleinere Beiträge zur Pflanzenmikrochemie. V. Über die Calumbawurzel*. Zum mikrochemischen Nachweis des Calumbins eignet sich am besten Essigester. Man bringt etwa 0,3 mg fein gepulverte, gut ausgetrocknete Droge auf den Objektträger, legt das Deckglas auf und läßt vom Deckglasrande Essigester zufließen. In wenigen Augenblicken läßt sich am Deckglasrande die B. zahlreicher, bis 100 μ langer und bis 20 μ breiter Prismen verfolgen, die sich bald zu sternförmigen Gruppen oder bündelförmig zu Besen vereinigen. Bisweilen erscheinen auch Nadeln und Täfelchen. Die Krystalle sind wie chemisch reines Calumbin im polarisierten Licht völlig farblos. — In wss. Chloralhydratlg. ist das Calumbin sll., fast ebenso leicht in Essigester, Essigsäureanhydrid und Pyridin,

wl. dagegen in Ä. Konz. H_2SO_4 erzeugt eine rotbraune Lsg., aus der sich nach kurzer Zeit grünliche Flocken abscheiden. Cersulfatschwefelsäure löst rotbraun; die Farbe geht nach einer Stde. in schwaches Carminrot über unter Abscheidung grünlicher Flocken. Molybdänschwefelsäure färbt rotbraun, allmählich schwarzbraun, schließlich olivgrün, eisenhaltige H_2SO_4 erst rotbraun, dann vorübergehend rötlich. — Die direkte Sublimation ist hier nicht anwendbar. — Im Anschluß hieran wird ein vereinfachtes Verf. zum mikrochem. Nachweis der *Calumbaalkaloide* (Apoth.-Ztg. 27. 268; C. 1912. I. 1591) mitgeteilt. (Pharm. Zentralhalle 55. 775—80. 20/8. Wien. 37. Mitteilung d. pharmakogn. Inst.) DÜSTERBEHN.

P. Darge, *Über die Bestimmung des Jodids in Unguentum Kalii jodati*. (Vgl. E. RUPP und J. KOST, Pharm. Ztg. 52. 125; C. 1907. I. 1284.) Das l. c. beschriebene Verf. ist in folgender Weise vereinfacht worden. Man übergießt 2 g Salbe mit 50 ccm W., schm. das Fett über kleiner Flamme unter Umschwenken und läßt dann in Ruhe erkalten. Von der erkalteten Fettmasse filtriert man durch etwas Watte in eine 200 ccm-Flasche ab, wäscht dreimal mit je 5 ccm W. nach, setzt 5 g Eisenchloridlg. zu und stellt 3 Stdn. von Licht geschützt bei Seite. Hierauf säuert man mit 10 ccm Phosphorsäure an, gibt 1,5 g KJ hinzu und titriert sofort mit $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg. Es sollen 12 ccm Thiosulfatlg. verbraucht werden, 1 ccm = 0,0166 g KJ. (Apoth.-Ztg. 29. 749—50. 26/8. Königsberg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

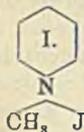
L. Vanino und F. Hartwagner, *Das Bettendorffsche Reagens und seine Modifikationen*. Vf. haben die Empfindlichkeit der verschiedenen Modifikationen des BETTENDORFFSchen Reagens, hergestellt: 1. nach dem Deutschen Arzneibuch V., 2. nach WARNECKE, 3. nach MOBERGER, 4. nach WINKLER, 5. nach IMMENDORFER-KORNTHAL, 6. nach FERRARO und CAROBIO, 7. nach M. DE JONG, festgestellt und miteinander verglichen. Die Resultate waren folgende. Sämtliche Modifikationen eignen sich auch für den *Nachweis des fünfwertigen As*, indessen liegt bei den Modifikationen von FERRARO und CAROBIO und M. DE JONG die Empfindlichkeitsgrenze bereits bei 0,03 mg As^V . Als schärfstes Reagens hat sich erwiesen für dreiwertiges As die Methode von M. DE JONG (Empfindlichkeitsgrenze 0,0015 mg As), für fünfwertiges As die Vorschrift des Deutschen Arzneibuches V. (Empfindlichkeitsgrenze 0,006 mg As). Die Vorschrift des Deutschen Arzneibuches eignet sich für drei- und fünfwertiges As gleich gut. Wegen ihrer einfachen Darstellungsweise sind die verhältnismäßig noch sehr empfindlichen Reagenzien von WARNECKE, MOBERGER und WINKLER am meisten zu empfehlen. 0,015 mg drei- und fünfwertiges As können durch diese Modifikationen noch deutlich nachgewiesen werden. (Arch. der Pharm. 252. 381—99. 12/8. [23/6.]) DÜSTERBEHN.

Oskar Rind, *Versuche zur quantitativen Arsenbestimmung mit dem Marshschen Apparat*. Durch eingehende Verss. hat der Vf. festgestellt, daß die bekannte Vorschrift, beim *Marshschen App.* zur Trocknung des Gasgemisches Ätzalkalien oder Natronkalk zu nehmen, unrichtig ist. Mit den bisherigen Anschauungen über die chemische Rk. im *MARSHSchen App.* ist die Gewichtszunahme des Absorptionsapp. nicht erklärbar. Die Gewichtszunahme findet vielmehr ihre Erklärung darin, daß im *MARSHSchen App.* bei Ggw. von Arsen auch eine flüchtige Zinkverb., wahrscheinlich Zinkwasserstoff, entsteht. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 17. 208—10. 15/8. Medizinisch-chem. Univ.-Inst. Wien.) JUNG.

Hans Arnold, *Eine einfache und genaue Methode zur Untersuchung von pyrophoren Cereisenlegierungen*. Die Methode beruht auf der alten *BERZELIUSschen*

Methode der Ausfällung von Eisen mit Schwefelammonium aus ammoniakalisch-weinsaurer Lsg. 0,5–1 g der Legierung werden mit etwas W. überschichtet und dann in Bromsalzsäure gelöst. Nach dem Vertreiben des Broms scheidet man die Kieselsäure durch Eindampfen und Erhitzen im Trockenschrank ab. Enthält die Legierung Sb, so setzt man $\frac{1}{2}$ g Kaliumchlorid zu. Nach dem Abfiltrieren der SiO_2 fügt man 3–5 g Weinsäure zu und gießt die Lsg. in etwa 50 ccm konz. Ammoniak, erwärmt auf etwa 60° und läßt allmählich 15–30 ccm Schwefelammoniumlsg. zutropfen. Den Sulfidnd. läßt man absitzen, filtriert, wäscht ihn aus und verascht. Die geglühten Oxyde löst man in HCl , scheidet Cu in 4% ig. s. Lsg. mit H_2S ab und trennt Fe vom Zn mit Ammoniak. Will man nur Fe bestimmen, so kann man den Sulfidnd. direkt in HCl unter Zusatz von Kaliumchlorat auflösen und das Eisen titrieren. Im Filtrat der Sulfide wird die Weinsäure durch Zusatz von 10 ccm konz. HNO_3 u. 2 g Kaliumchlorat zerstört. Man erhitzt, dampft dann zur Trockne ein, nimmt den Rückstand nochmals mit HNO_3 und Kaliumchlorat auf und erhitzt nochmals. Den fast zur Trockne verdampften Rückstand nimmt man mit reichlich W. u. etwas S. auf u. fällt die Ceriterden mit Oxalsäure. Den Nd. filtriert man ab, leitet dann nach Zerstörung der Oxalsäure mit HNO_3 H_2S ein, um Sb auszufällen. Im Filtrat von Sb fällt man mit Ammoniak das Aluminium aus. (Ztschr. f. anal. Ch. 53. 496–503. 26/5.) JUNG.

Th. Zerewitinow, Über Pyridin als Lösungsmittel bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen mittels Methylmagnesiumjodid. V. TANBERG berichtet (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 335; C. 1914. I. 2205), daß beim Zusammenbringen von Pyridin mit einer Lsg. von Methylmagnesiumjodid sich beträchtliche Mengen Gas entwickeln; er bezweifelt deshalb, daß sich bei der Best. von Hydroxylgruppen Pyridin als Lösungsmittel verwenden läßt. Die beobachtete Gasentw. kann auf zweierlei Weise erklärt werden. Einmal konnte von der amyliätherischen Lsg. des Methylmagnesiumjodids das Jodmethyl nicht vollständig entfernt sein; dieses würde dann mit Pyridin die Verb. I. geben, die mit



CH_3MgJ wohl unter B. von Äthan weiter reagiert: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{CH}_3\text{J} + \text{CH}_3\text{MgJ} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{MgJ}_2$. In der Tat läßt sich, wenn man wenig CH_3J hinzufügt, die Entw. von Gas beobachten. Es ist deshalb notwendig, überschüssiges CH_3J aus der Lsg. des CH_3MgJ auf dem Wasserbade abzudestillieren, oder die Lsg. auf freier Flamme bis zum Sieden zu erwärmen.

Die Gasentw. könnte auch dadurch hervorgerufen sein, daß das Pyridin W., bezw. eine andere Substanz enthält, die mit Methylmagnesiumjodid Gas liefert. Vf. hat bereits früher (Ztschr. f. anal. Ch. 50. 683; C. 1911. II. 1482) eine ausführliche Vorschrift gegeben, wie das zur Verwendung gelangende Pyridin von W. vollständig zu befreien ist. Das äußerst hygroskopische Pyridin gibt das W. an Bariumoxyd sehr langsam ab; man muß es deshalb mit BaO 7–10 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen lassen. Dann destilliert man über neuem BaO vorsichtig ab, u. zwar unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit. So behandeltes Pyridin entwickelt mit CH_3MgJ bei gewöhnlicher Temp. kein Gas, beim Erwärmen nur verhältnismäßig geringe Mengen. — TANBERG ist nicht nach dieser Vorschrift verfahren. Vf. hat festgestellt, daß bei längerem Kochen von Pyridin mit BaO Substanzen gebildet werden, die mit CH_3MgJ unter Gasentw. reagieren. Möglicherweise wirkt das BaO reduzierend, indem es in Ggw. von W. das Pyridin in Dihydropyridin oder dergleichen überführt, das ein aktives H-Atom enthält.

Demnach ist für die Best. von aktivem H das mit BaO gekochte Pyridin unbrauchbar. Das nach Vorschrift wasserfrei gemachte Pyridin muß über BaO auf-

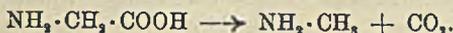
bewahrt werden. Vf. hat Verss. mit verschiedenen Pyridinsorten angestellt (Tabellen im Original). Mit Vorteil läßt sich das entwässerte, technische Pyridin („Pyridin gereinigt“ von KAHLBAUM) benutzen; da reinere Präparate kaum bessere Resultate liefern, ist das technische Prod. wegen seiner Billigkeit besonders zu empfehlen. — Bisweilen ist das Auftreten von Gas auch auf Beimischungen im Pyridin zurückzuführen. — Vf. betont, daß die Brauchbarkeit des Pyridins als Lösungsmittel durch viele Bestst. von OH-, SH-, NH₂- und NH-Gruppen in Verbb. der verschiedensten Körperklassen erwiesen ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2417—23. 26/9. 10/6. Moskau. Chem. Lab. d. Kais. Techn. Hochschule.) JOST.

Theodor Dieckmann und Siegfried Hilpert, *Über die Trennung des Arsens vom Wolfram*. Die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 152; C. 1913. I. 742) beschriebene Methode gibt nur dann brauchbare Resultate, wenn das Verhältnis von Wolframsäure zu Arsensäure nicht allzugroß wird (etwa bis 0,2626 g WO₃ : 0,0646 g As). Vf. haben versucht, eine Methode zu finden, die auch geringe Mengen As in Ggw. von viel W zu bestimmen gestattet. Gibt man, um den As-Wolframsäurekomplex zu zerstören, Phosphorsäure zu der Mischung, so wird die Wolframsäure in einen anderen Komplex übergeführt, und man kann dann die Dest. vornehmen. Als Reduktionsmittel erwiesen sich als zweckmäßig Cu-Bromür oder Cu-Chlorür + etwas KBr. Zur Ausführung oxydierte man arsenige S. in Lsg., machte schwach ammoniakalisch, gab neutrale Na-Wolframatlg., und nach Erwärmen H₃PO₄ und schließlich das Reduktionsmittel und HCl hinzu. Das gesamte As ging stets bei der ersten Dest. über (Tabelle im Original). Auch bei sehr stark wechselnden Mengenverhältnissen von As u. W gibt die Methode gute Resultate. — Verss. über die *Trennung des As von Vanadin und Molybdän* zeigten, daß die Trennung auch in Abwesenheit von H₃PO₄ bei einmaliger Dest. gelingt, wenn als Reduktionsmittel Cu-Chlorür + KBr benutzt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 2444—46. 26/9. [13/7.] Berlin. Eisenhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Joshua Harold Burn, *Herzigs und Meyers Reaktion auf Proteine und Aminosäuren angewendet*. Es wurde die von HERZIG und MEYER (Monatshefte f. Chemie 15. 613; 16. 599; 18. 379; C. 95. I. 447; II. 678; 97. II. 767) angegebene Methode der an N gebundenen Methylgruppenbest. auf Proteine und einzelne Aminosäuren angewandt. Die Proteine wurden erst durch Ätherextraktion vom Fett befreit, da die Glycerinkomponente der Fette unter B. von Isopropyljodid zu Fehlern Anlaß gibt (TRIER, Ztschr. f. physiol. Ch. 85. 383; C. 1913. II. 619). Auf diese Weise wurde folgender %-Gehalt an Methyl, CH₃, bestimmt:

Glykokoll	0,34—0,46%	Tryptophan	negativ
Alanin	0,42—0,63 „	Handelsgelatine	0,77%
Leucin-Valin	0,68—0,95 „	Histidin	0,03 „
Tyrosin	negativ	Casein nach HAMMARSTEN	0,97 „

Vf. formuliert die Rk. beim Glykokoll in folgender Weise:



Im Falle des Leucins wurde Isoamylamin nachgewiesen. Die Rk. ist aber auch bei methylierten Aminosäuren nicht quantitativ, so gab Sarkosin statt des theoretischen Werts 16,8% nur 14,4%. (Biochem. Journ. 8. 154—56. April. [9/3.] Cambridge und Herne Hill.) FRANCK.

L. G. Langguth Steuerwald und T. van der Linden, *Beiträge zur Kenntnis der Gummibestimmung in der Melasse*. (Vgl. Mededeelingen van het Proefstation

voor de Java-Suikerindustrie 1911. 33; C. 1911. I. 1888.) Verss. zur Feststellung der Abhängigkeit des Gummigehaltes von der Art und Konzentration der S. und des A. führten zu folgenden Schlüssen. Der Unterschied in der Zus. des HCl-A.- und Essigsäure-A.-Nd. besteht zum größten Teil aus Ca- (und wenig Fe-) Salzen organischer SS. Der Essigsäure-A.-Nd. enthält mehr adsorbierte Stoffe. Im Gemisch der Salze wurden nachgewiesen *Melissinsäure*, *Apoglucinsäure*, geringe Mengen *Bernsteinsäure* und Spuren von Mironsäure, Äpfelsäure und Essigsäure. Die den Unterschied in der Zus. der beiden Ndd. verursachenden Stoffe entstehen während der Fabrikation, und zwar als Einwirkungsprodd. von CaO auf Glucose und Invertzucker. Bei der HCl-A.-Fällung können bei einer A.-Konz. höher als 70% oder bei geringer Säurekonz. mehr Salze in den Nd. übergehen. Infolgedessen liefert die *Gummibest.* nach TERVOOREN stets zu hohe Werte. Bei der A.-Konz. 70% sind alle gummiartigen Stoffe niedergeschlagen. Der mit 70% ig., salzsaurem A. erhaltene Nd. besteht neben anorganischen Stoffen zum größten Teil aus gummiartigen Stoffen und aus einer braunen Verb., deren Verh. an Huminsäure erinnert. Die Ndd. aus Defecationsmelassen enthalten bedeutende Mengen dieser Verb., während sie in den Ndd. aus Carbonatationsmelassen fehlt. Der gummiartige Stoff der Melasse besteht nur zu einem sehr geringen Teil aus wahren Rohrgummi. (Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suikerindustrie 1914. 601—39. 1/6. Pekalongan. Sep. vom Vf.) SCHÖNFELD.

Charles G. L. Wolf, *Bestimmung der Milchsäure*. Zur Best. von *Milchsäure* in Blut oder Geweben versetzt man mit dem 10fachen Volumen k. 2% ig. HCl, läßt mit 5% ig. HgCl₂ 12 Stdn. stehen, filtriert, entfernt das Hg im Filtrat mit Hilfe von H₂S, dampft im Vakuum ein, gießt die auf ca. 10 ccm eingeeengte Lsg. auf Filtrierpapier, extrahiert 3—4 Stdn. lang mit Ä., versetzt den äth. Extrakt mit W., dampft den Ä. ab, filtriert, behandelt bei 100° mit überschüssigem PbCO₃, filtriert, entbleit mit H₂S, behandelt bei 100° mit überschüssigem ZnCO₃, filtriert, dampft die resultierende Lsg. von Zn-Lactat zur Trockne und wägt. (Journ. of Physiol. 48. 341—47. 14/7. Cambridge University.) HENLE.

D. van Os, *Santoninfreie Flores cinae*. Bei gepulverten Flores cinae ist eine Verfälschung schwer nachzuweisen; es empfiehlt sich deshalb, eine Santoninbest. auszuführen und eine Mindestgrenze für den Santoningehalt aufzustellen. (Pharmaceutisch Weekblad 51. 1154—56. 5/9.) SCHÖNFELD.

A. Wagener, *Über den Wasser- und Aschegehalt des Kokes*. (Stahl u. Eisen 34. 882—85. 21/5. — C. 1913. II. 1522.) PFLÜCKE.

Technische Chemie.

Carl Linde, *Die physikalischen und technischen Grundlagen der Verflüssigung der Gase*. Abhandlung über die geschichtliche Entw. dieser Technik, die physikalischen und technischen Prinzipien der Erlangung tiefer Temp. und über die Trennung von Gasen aus Gasgemischen durch fraktionierte Verdampfung, sowie durch partielle Kondensation. (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 79—87. 15/3. Techn. Hochschule in München.) PFLÜCKE.

George-F. Jaubert, *Die flüssige Luft*, Bemerkungen zur Geschichte derselben. (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 77—79. 15/3. 96—97. 29/3.) PFLÜCKE.

Carl Linde, *Extraktion von Sauerstoff mittels fraktionierter Verdampfung von flüssiger Luft*. Übersetzung der Veröffentlichung aus der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 1902. 1173 vom 9. August 1902. (Revue générale de Chimie pure et appl. 17. 97—105. 29/3. Techn. Hochschule in München.) PFLUCKE.

F. Haber, *Über die synthetische Gewinnung des Ammoniaks*. Vortrag über die Darst. von Ammoniak aus seinen Elementen. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 473—77. 4/8. [10/6.] Berlin-Dahlem.) JUNG.

G. Gallo, *Beitrag zur Kenntnis des Gipses vom technischen Standpunkte*. (Referat über die in den Annali della Società degli Ingegneri ed Architetti Italiani, anno XXVII, Nr. 21 und 22 veröffentlichte Arbeit.) Die Literatur über den Gips ist zwar sehr groß, doch sind gewisse Fundamentalfragen besonders über das Brennen, sowie Beständigkeit des Materiales noch ungelöst. Die Unterss. des Vf. beziehen sich zunächst auf die Vorgänge beim Brennen des Gipses. Zur Ermittlung der Temp., bei welcher die Entwässerung in vollkommen wasserfreier Umgebung stattfindet, wurde reinster Gips, durch mehrfaches UmkrySTALLISIEREN des gefüllten Materiales erhalten, welcher genau die berechnete Menge W. (20,93%) enthielt, in einem U-Rohr im durch konz. H_2SO_4 , $CaCl_2$ und P_2O_5 getrockneten Luftstrom im Glycerinbade längere Zeit auf konstanter Temp. erhalten und der Wasserverlust durch die Gewichtsabnahme des ganzen Rohres bestimmt. Tabelle s. Original. Nach 40-stdg. Erwärmen auf 100° war das Prod. vollkommen entwässert. Dasselbe verhielt sich, mit W. angerührt, wie gewöhnlicher Gips, erhärtete also. Um den in der Industrie gebräuchlichen Bedingungen möglichst nahe zu kommen, wurde eine Probe des wasserhaltigen Gipses an freier Luft 4 Std. auf 145° erwärmt. Das erhaltene Prod. besaß einen ziemlich konstanten Wassergehalt von etwa 0,3%, nahm aber an freier Luft rasch wieder W. auf, und zwar bis zu einem Höchstgehalt, der den für das Halbhydrat $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ geforderten erheblich überstieg. Ziemlich ebenso verhielt sich eine Probe, die 20 Min. auf 200° erhitzt worden war, dagegen war die Wasseraufnahme bei einer 15 Min. auf 250° erhitzten Probe nur etwa halb so groß und bei einer 10 Min. auf Rotglut erhitzten Probe noch viel geringer. Ähnliche Verss. wurden auch mit dem nach VAN'T HOFF (vgl. VAN'T HOFF, ARMSTRONG etc., Gips und Anhydrit, Ztschr. f. physik. Ch. 45. 257; C. 1903. II. 1107) dargestelltem Halbhydrat (durch Entwässerung von Dihydrat mittels HNO_3 von der D. 1,40), sowie mit einer Probe technischen Gipses von folgender Zus. vorgenommen. $CaSO_4$ 89,12, $CaCO_3$ 1,75, $MgCO_3$ 0,25, unl. Rückstand 0,96 und W. 7,69%. Dasselbe Material kam auch bei allen übrigen mit technischem Gips angestellten Versuchen zur Verwendung. Über die Ergebnisse der einzelnen Versuche siehe Original. Hier möge folgendes hervorgehoben werden. Wird der Gips an der Luft rasch erwärmt, so findet bei etwa 120° eine rasche Entwässerung statt, die bei etwa 145° fast vollständig wird. Das so gewonnene Material nimmt an der Luft bei gewöhnlicher Temp. wieder W. auf. Diese Wasseraufnahme erfolgt bis zum Wassergehalt, der dem Halbhydrat entspricht (6,2%), sehr rasch, von da ab langsamer und erreicht einen Höchstgehalt von etwa 8%, jedoch je nach dem Feuchtigkeitsgrade der Atmosphäre um etwa 1% schwankend. Der 6,2% übersteigende Wassergehalt ist also offenbar durch hygroskopisches W. bedingt und läßt sich durch Aufbewahren über konz. H_2SO_4 entfernen. Ebenso verhielten sich Proben, die bei höherer Temp. (bis 200°) entwässert wurden, nur war bei diesen die Schnelligkeit der Wasseraufnahme bis zum Halbhydrat größer. Man kann demnach annehmen, daß das bei etwa 180° gebrannte technische Material, sowie es aus dem Ofen kommt, zum allergrößten Teile aus dem löslichen Anhydrit (nach VAN'T HOFF, l. c.) be-

steht, das aber alsbald an der Luft wieder W. bis zum Höchstgehalt von 8% annimmt.

Eine weitere Klärung der Frage konnte von dem kristallographischen Studium der in den einzelnen Phasen der Rk. entstehenden Prodd. erwartet werden (vgl. dazu auch LACROIX, C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 360 und 533; 120. 583 und VAN'T HOFF, l. c.). Es wurde gefunden (Näheres s. Original), daß der zuerst monokline Gips (Dihydrat) sich bei 107° (Schmelzpunkt des Gipses nach VAN'T HOFF) in die neue, wahrscheinlich hexagonale Form des Halhydrates umwandelt, welches weiterhin durch allmähliche Entwässerung in eine Form von geringerer Symmetrie, das triklone „lösliche Anhydrit“ (nach VAN'T HOFF) übergeht. Diese triklone Form ist eine metastabile (auch ausgezeichnet durch geringere D.) und hat die Tendenz, in eine Form von höherer Symmetrie, in die rhombische des natürlichen (unl.) Anhydrits überzugehen. Diese Umwandlung scheint schon oberhalb 200° merkliche Geschwindigkeit zu erreichen. Der oberhalb 210° erhaltene Gips (rhombischer Gips) besitzt keine hydraulischen Eigenschaften mehr, er ist totgebrannt. Die zum Brennen des Gipses notwendige Wärmemenge berechnet Vf. (theoretisch) auf 137,93 Cal. pro kg Gips, wobei natürlich die zur Erwärmung des Ofens nötige, sowie die durch Strahlung verloren gehende Wärmemenge nicht berücksichtigt ist.

Das Abbinden des Gipses wurde an den thermischen Erscheinungen und durch direkte Beobachtung unter dem Mikroskop studiert. Die Resultate der zahlreichen calorimetrischen Beobachtungen ergaben, daß der gewöhnliche Gips, mit dem gleichen Gewicht W. angerührt, seine Hydratation langsam beginnt. In dem Augenblick, in dem die M. dick wird (5 Min.), fängt die Temp. rasch an zu steigen und erreicht nach durchschnittlich 22 Min. ein Maximum; darauf sinkt sie langsam wieder. Den gleichen Temperaturgang zeigt auch der Gips, wenn man ihn bei einer Temp. von 40° anrührt; die Hydratation schreitet mit ziemlich derselben Geschwindigkeit fort; während des Erstarrens beobachtet man keine merklichen Haltepunkte in der Temperaturkurve. — Das reine kristallisierte Halhydrat zeigte eine bemerkenswerte Verzögerung sowohl bei der Hydratation wie beim Abbinden, und dieses letztere wurde erst etwa 1 Stde. nach dem Anrühren bemerkbar. Wurde der Vers. bei 40° angestellt, so erfolgte das Abbinden etwas früher. Sowohl für den gewöhnlichen Gips wie für das Halhydrat war die Erhärtung in allen Fällen eine vollständige. — Ganz anders verhält sich der l. Anhydrit. Sobald das W. mit demselben in Berührung kommt, entsteht eine plötzliche Temperatursteigerung (für den bei 180° entwässerten Anhydrit etwa 23°), sodann ein allmähliches Abfallen während der Dauer von etwa 1 Stde., ohne daß jedoch die ursprüngliche Temp. erreicht wird, darauf wieder ein schwacher Anstieg um etwa 2 oder 3 Grade, und zum Schluß ein weiterer Abfall. Außerdem ist das Verhalten des bei 145° entwässerten Anhydrits verschieden von dem bei 180° entwässerten. Bei ersterem ist der anfängliche Temperaturanstieg kleiner, der zweite, der nach etwa 1 Stde. bemerkbar wird, größer als beim zweiten. In beiden Fällen aber ist die abgebundene M. bröcklich und zeigt keine Festigkeit. Findet das Abbinden des bei 180° entwässerten Anhydrits bei 40° statt, so beobachtet man nicht die anfängliche starke Temperaturerhöhung, sondern nur ein leichtes und allmähliches Ansteigen um einige Grade. Das steht in Übereinstimmung mit den Ableitungen von VAN'T HOFF, daß der l. Anhydrit nur um 36° herum (Umwandlungspunkt) sich hydratisieren kann. Ebenso verdient hervorgehoben zu werden, daß auch oberhalb des Umwandlungspunktes des Dihydrats in natürlichen Anhydrit (nach VAN'T HOFF 63,5°) eine Hydratation des Gipses nicht erfolgt, eine partielle Hydratation findet nur in der Nähe dieser Temp. statt, wie aus der Verzögerung der Abkühlungskurve hervorgeht, jedoch ist, eben wegen der Langsamkeit

dieser Hydratation, das Abbinden des Gipses sehr schlecht. Diese Ergebnisse der calorimetrischen Unters. stimmen mit den von CLOETZ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 29. 170; C. 1903. I. 791) nicht überein, was vielleicht an den Versuchsbedingungen liegt, da diejenigen von CLOETZ keine so innige Mischung der beiden Komponenten gewährleisten wie diejenigen des Vf.

Mikroskopische Unters. Reines Halbhydrat. Auf einen Objektträger wurde ein wenig des krystallinischen Pulvers gebracht und mit einem Deckglas, das an drei Seiten mit Canadabalsam bestrichen war, bedeckt. An die freie Seite wurde ein Wassertropfen gebracht, der sich capillar unter das Deckglas zog und das Pulver durchtränkte; gleichzeitig wurde u. Mk. beobachtet. Doch ergaben die ersten Verss. schlechte Resultate, wahrscheinlich weil die Menge W. zu groß gewesen war. Die Verss. wurden deshalb in der Weise wiederholt, daß das Pulver auf dem Objektträger mit einem Deckglas, welches an der Unterseite mit etwas W. in Gestalt eines ganz kleinen Tropfens benetzt war, bedeckt wurde. Unter diesen Umständen sieht man, wie alsbald die Krystalle des Halbhydrates in Lsg. gehen, und sofort die Abscheidung der Krystalle des Dihydrates erfolgt, welche rasch zunehmen und ein Gewirr von verfilzten Krystallen bilden, welchem die zahlreiche Ausbildung von Zwillingkrystallen noch eine besondere Festigkeit verleiht. Alles das spielt sich in einem Zeitraum von etwa 15 Min. ab. Allmählich nehmen die an ihrer Doppelbrechung leicht erkennbaren Krystalle des Halbhydrates an Volumen ab und verschwinden endlich nach mehr oder minder langer Zeit gänzlich. — Der gewöhnliche Gips erscheint unter dem Mikroskop als zum kleinen Teil bestehend aus den ursprünglichen stark doppeltbrechenden Krystallen, die an das reine Halbhydrat erinnern, zum größten Teile jedoch besteht er aus einer faserigen, ebenfalls stark doppeltbrechenden M., die in ihrem Aussehen und opt. Verhalten sehr ähnlich ist dem Prod., das durch Erhitzen des Dihydrates auf 145° und Stehenlassen an der Luft erhalten wird. Das Abbinden erfolgt jedoch in ganz anderer Weise als bei dem reinen Halbhydrat. Sobald das W. den Gips benetzt, erleidet die M. eine beträchtliche Kontraktion, im Innern beobachtet man viele kleine von W. erfüllte Höhlungen. In diesen beginnen sich alsbald Krystalle des Dihydrates abzuscheiden und nehmen sehr rasch den vorher vom W. besetzten Raum ein. Das verdrängte W. sammelt sich in Form kleiner Dampfbläschen am oberen Teil des Deckgläschens an. Sodann scheiden sich sowohl am Rande der primatischen Krystalle wie im Innern der faserigen M. die büschel- und sternförmig gruppierten nadelförmigen Krystalle des Dihydrates ab, welche allmählich die ganze M. erfüllen. Gleichzeitig findet auch hier die oben beim Halbhydrat erwähnte B. von Zwillingkrystallen statt. Dieser Vorgang, die vollständige Umwandlung in Dihydrat, ist in ca. 15 Min. beendet. Im Gegensatz zum reinen Halbhydrat ist hier die Zeit des Abbindens von der zugesetzten Wassermenge unabhängig. Wird das reine Dihydrat auf 145° erhitzt, und läßt man das entstandene Prod. einige Zeit an der Luft stehen bis zur B. des Halbhydrates, so erhält man eine strahlige M., die sich beim Abbinden ganz analog verhält wie der gewöhnliche Gips. — Das Anhydrit, aus Dihydrat, Halbhydrat oder Gips bei 180° erhalten, unterscheidet sich von den vorhergehenden Proben durch die größere Wassermenge, welche er vermöge seiner größeren Porosität absorbiert (90 g W. auf 100 g Anhydrit). Es findet Kontraktion statt, und das W. wird rasch absorbiert. Als bald erscheinen, besonders in der strahligen M., große prismatische, aber wenig ausgebildete Krystalle (Halbhydrat?). Das W. wird mechanisch in Form zahlreicher Tröpfchen festgehalten; die Krystalle durchdringen die poröse M., verlieren aber mit der Zeit immer mehr an bestimmter Form. Erst nach längerer Zeit (etwa $\frac{3}{4}$ Stdn.) erscheinen am Rande der Krystallgebilde die bekannten Büschel und Sternchen des Dihydrates, die sich allmählich auch im Innern der

Krystallgebilde zeigen und die M. zuletzt ganz erfüllen. Bei den erhaltenen Krystallen überwiegt die Büschelform. Die Krystalle unterscheiden sich jedoch im Aussehen scharf von den Krystallen des Dihydrates, die bei den früheren Verss. erhalten wurden. Vf. vergleicht sie mit in der Mitte zusammengebundenen Strohhäuten. Die ursprünglichen fadenförmigen Krystalle sind nach völligem Abbinden gänzlich verschwunden. Die erhärtete M. ist stark porös. Vergleicht man die Ergebnisse der mikroskopischen Unters. mit denen der calorimetrischen, so stellt sich der Vorgang des Abbindens mit großer Wahrscheinlichkeit etwa folgendermaßen dar: Das Anhydrit verwandelt sich zuerst in Halbhydrat, dieses geht allmählich in Lsg., und an dieser Stelle scheidet sich krystallisiertes Dihydrat aus. Diese erste Periode ist calorimetrisch bedingt durch ein rasches Ansteigen der Temp., mechanisch durch ein Starrwerden des Materiales charakterisiert. Die zweite Periode, der vollständige Übergang des Halbhydrates in das Dihydrat ist infolge der Starrheit des Mediums auf einzelne Punkte beschränkt, zieht sich infolgedessen über mehrere Stunden hin und gibt eine nur geringe Temperaturerhöhung. Diese ist die wahre Periode des Abbindens. Das Starrwerden in der ersten Periode hindert den Gipsbrei, sich beim Abbinden zusammenzuschließen, die M. bleibt daher porös und zeigt wenig Festigkeit.

Was den Vorgang des Abbindens anbelangt, so muß man mit Vf. annehmen, daß dabei die physische Struktur des Materiales einen sehr großen Einfluß ausübt (Unterschied des Verhaltens von Halbhydrat und gewöhnlichem Gips). Während der Übergang eines Systems von niederer Symmetrie in ein solches von höherer Symmetrie leicht zu erfolgen scheint (trikliner Anhydrit in wahrscheinlich hexagonales Halbhydrat), erfordert der Übergang des Halbhydrates in das monokline Dihydrat wegen der vollständig anderen molekularen Anordnung eine vorherige vollkommene Lsg. des ersteren. Aus dieser Lsg. kann dann erst das Dihydrat auskrystallisieren. Für das Erhärten des Gipses ist daher dieses Auskrystallisieren von besonderer Bedeutung. Auf die Einzelheiten kann hier im Referat nicht näher eingegangen werden, doch sei bemerkt, daß Vf. für das Auskrystallisieren aus der übersättigten Lsg. vornehmlich drei Ursachen nennt, die bei der technischen Verarbeitung des Gipses wohl mehr oder weniger alle zusammenwirken werden: nämlich Krystallkeime des Dihydrates, Verdampfen einer geringen Menge der gesättigten Lsg. durch die Temperaturerhöhung, wobei so die Keime geliefert werden, und Steigen der Temp. oberhalb 37°, wobei die bis dahin negative Lösungswärme positiv wird. Schließlich könnte auch durch die mechanische Wrkg. beim Rühren ein Auskrystallisieren des Dihydrates erfolgen. Zieht man die Schlüsse aus den bisherigen Beobachtungsergebnissen, so kann man den Vorgang des Abbindens etwa folgendermaßen deuten. Bald nach dem Verrühren kompensieren sich die beiden Vorgänge der Lsg. des Halbhydrates und der Hydrierung desselben, so daß keine Temperaturerhöhung bemerkbar wird, so lange, bis die Sättigungsgrenze erreicht ist. Wird diese Grenze überschritten, und findet aus einer der eben genannten Ursachen die Abscheidung der ersten Keime von Dihydrat statt, so muß nach der Phasenregel die Fällung des Dihydrates sehr rasch vorwärtsschreiten. Die nur an Dihydrat gesättigte Lsg. ist imstande, wieder neue Mengen Halbhydrat aufzulösen und zu hydratisieren, welche dann ebenfalls als Dihydrat wieder ausfallen. So schreiten beide Phänomene, die Fällung und die Hydratation nebeneinander sich ständig steigernd, fort, die Temp. steigt, und damit verdampft auch ein Teil des zugesetzten W., wodurch neue Fällung des gel. gewesenen Dihydrates erfolgt. So schreitet die Umwandlung durch die ganze M. fort, bis das Maximum an Temp. erreicht ist. Von da ab sinkt die Temp. langsam wieder, und die weitere Umwandlung findet nur noch an einzelnen Punkten der nunmehr festen M. statt, das noch zurückgebliebene W. verdunstet, und an seiner Stelle scheiden sich Krystalle

des Dihydrates ab, welche die letzten Hohlräume ausfüllen und die M. dicht machen, so daß nunmehr (nach 4—8 Tagen) das Abbinden vollendet ist, und der Gips das Maximum seiner Festigkeit erreicht hat.

Zur technischen Beurteilung der Güte eines Gipses hat Vf. mehrere Verf. ausgearbeitet, dieselben sind teils chemischer, teils mechanischer Art. Die Porosität wird folgendermaßen bestimmt. Die erhärtete Probe wird im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet, gewogen und in Petroleum gelegt. Das Probestück unter Petroleum wird ebenfalls ins Vakuum gebracht, um alle Luft, die ein Eindringen des Petroleums verhindern könnte, aus den Poren zu entfernen. Die aus dem Petroleum genommene Probe wird numehr rasch mit Filtrierpapier abgesaugt und wieder gewogen. Die Gewichts-differenz, durch die D. des Petroleums (0,8) dividiert, ergibt die Porosität in ccm. Man rechnet auf 100 ccm völlig trockenen Gipses um. Für die folgenden Proben erwärmt man den Gips 2 Stdn. auf 50—60° u. läßt dann über H_2SO_4 (D. 1,40) erkalten. Best. des löslichen Anhydrits (kommt in erheblicher Menge nur im ganz frisch gebrannten Gips vor). Man läßt eine gewogene Menge über einer Wasserfläche unter einer Glasglocke 12 Stdn. stehen und bringt in einen Exsiccator über konz. H_2SO_4 (D. 1,40) bis zum konstanten Gewicht. Da 136 g l. Anhydrit 9,01 g W. absorbieren, ergibt die Gewichtszunahme, mit dem Faktor 15,11 multipliziert, direkt die vorhandene Menge des l. Anhydrits. — Der Gehalt an Halbhydrat wird bestimmt, indem man eine gewogene Menge Gips mit so viel überschüssigem W. anrührt, daß ein Erhärten nicht stattfinden kann, wobei man eine Verdampfung des W. vermeiden muß. Nach 1 Stde. trocken man den Brei bei 60—64° und bringt ihn dann 24 Stdn. in 'einen Exsiccator über Schwefelsäure. Bei Beurteilung der Gewichtszunahme muß man berücksichtigen, daß auch das eventuell vorhandene l. Anhydrit W. absorbiert hat. Es sind infolgedessen für jedes g l. Anhydrit 0,2647 g W. (bzw. Gewichtszunahme) abzuziehen und die erhaltene Differenz noch mit dem Faktor 5,3707 zu multiplizieren, um die Menge des Halbhydrates zu bekommen. — Eine dritte Probe wird 10 Minuten auf beginnende Rotglut erhitzt. Stimmt der Gewichtsverlust mit dem für Halbhydrat berechneten überein, so würde der gesamte Gips als Halbhydrat vorliegen. Ist der Gewichtsverlust dagegen größer, so enthält der Gips auch Dihydrat. Die Differenz zwischen dem tatsächlich gefundenen Gewichtsverlust und dem berechneten ergibt, mit 3,777 multipliziert, die Menge des vorhandenen Dihydrates. — Was nach diesen Bestst. an 100 fehlt, ist entweder unl. Anhydrit, totgebrannter Gips oder andere Unreinigkeiten. Durch Best. (in einer anderen Probe) der Gesamt- H_2SO_4 und Umrechnen des erhaltenen Wertes auf $CaSO_4$ kann man sich überzeugen, ob inaktiver Gips oder andere Verunreinigungen vorliegen. — Das vom Vf. angewendete technische Prod., dessen chemische Analyse bereits am Anfang der Arbeit mitgeteilt ist, ergab, nach den eben besprochenen Methoden analysiert: l. Anhydrit 0%, Halbhydrat 94,05%, Dihydrat 2,21% u. totgebrannten Gips 0,36%.

Außerdem wurde vom Vf. noch eine große Zahl von mechanischen (besonders Festigkeits-) Proben vorgenommen, wobei besonderer Wert auf die Darst. eines Normalgipsbreies gelegt wurde, betreffs deren aber auf das Original verwiesen werden muß. Aus Festigkeitsproben geht hervor, daß der Gipsbrei nach ca. einer Stunde eine ziemliche Festigkeit erreicht, die dann weiter sich wieder vermindert und erst nach vollständigem Abbinden (nach etwa 28 Tagen) das Maximum erreicht. Wie vorauszusehen war, spielt auch die Feinheit der Mahlung eine Rolle, indem der feinste Gips auch die größte Festigkeit beim Abbinden annimmt. Ebenso wirkt Aufbewahren in feuchter Luft, wie auch unter gesättigter $CaSO_4$ -Lsg. günstig, ungünstig dagegen die Anwesenheit von l. Anhydrit, da einerseits der Prozeß des Abbindens unregelmäßig verläuft, andererseits eine größere Menge W. zum Anrühren nötig ist, und der Gips dadurch zu porös wird. (Gazz. chim. ital.

44. I. 497—537. 18/5. Rom. Lab. der angewandten Chemie für Konstruktionsmaterialien der Ingenieurschule.) CZENSNY.

Friedrich Schuster, *Das Talbotverfahren im Vergleiche mit anderen Herdfrischverfahren.* In einem auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf gehaltenen Vortrage wird über die im Eisenwerke Witkowitz gewonnenen Erfahrungen in bezug darauf berichtet. Eingehende Betriebsverss. zeigen, daß das Talbotverf. in ökonomischer Hinsicht gegenüber den anderen Rohisenerzverarbeitungsverf. überlegen ist. (Stahl u. Eisen 34. 945—54. 4/6. 994—1000. 11/6. 1031—33. 18/6.; Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 62. 429 bis 436. 1/8. 445—51. 8/8. 461—67. 15/8. [3/5.] Witkowitz.) PFLÜCKE.

Oskar Nagel, *Über die Regeneration der Knochenkohle.* Das in Amerika von der Newhall Engineering Company, Philadelphia, eingeführte Regenerationsverf. für Knochenkohle ist frei von den Nachteilen des sonst üblichen Destillationsverfahrens. Es beruht auf einem Oxydationsprozeß, indem die Knochenkohle mäßig erhitzt und zugleich einem genau regulierten Luftstrom ausgesetzt wird, so daß der Luft-O in die feinsten Poren der h. Kohle eindringt und die organischen Verunreinigungen verbrennt. Dabei wird Schwefelcalcium in Sulfat verwandelt, während l. Eisenverbb. in unl. Eisenoxyd übergeführt werden. Der hierzu benutzte App. ist im Original abgebildet. Er kann auch zur Regenerierung von Fullererde usw. und zum Trocknen von Kalk, Sand usw. verwendet werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 488. 10/8. [11/4.]) JUNG.

Harold Hibbert und G. Prescott Fuller, *Beiträge zur Kenntnis des Nitroglycerins.* (Zweite Mitteilung.) *Die Umwandlungswärme der Nitroglycerinisomeren.* (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 9. 273—76. 15/6. 296—97. 1/8. — C. 1913. II. 1281.) PFLÜCKE.

Patente.

Kl. 6e. Nr. 278942 vom 18/10. 1913. [7/10. 1914].

Sigmund Mayer sen., Speyer a/Rh., *Vorrichtung zum selbsttätigen und individuellen Beschicken von Essigbildnern.* Die beweglichen Abflußleitungen der Aufgüßgefäße sind mit Schwimmern verbunden.

Kl. 12a. Nr. 279131 vom 21/9. 1912. [10/10. 1914].

Willy Hof, Frankfurt a. M., *Verfahren zur kontinuierlichen Destillation, bezw. Konzentration von Säuren.* Die SS. werden durch ein geneigtes Rohr aus Quarzglas, Zirkonglas oder anderen hochsaurigen Gläsern oder anderen säurefesten u. temperaturbeständigen Materialien mit ähnlichen Eigenschaften geleitet, das am oberen (Zuführungs-) Ende geheizt, am unteren Ende gekühlt wird und zwischen Heiz- und Kühlzone mit einem Ablauf für die nicht verdampfte, bezw. unreine Fl. versehen ist.

Kl. 12a. Nr. 278883 vom 26/9. 1913. [6/10. 1914].

Friedrich Berghauer, Berlin-Friedenau, *Verfahren und Vorrichtung zur Trennung von Flüssigkeiten von in ihnen enthaltenen ungelösten Stoffen unter gleichzeitiger Trocknung letzterer.* Es wird durch die ganz oder zum Teil aus Filtermasse bestehenden Wandungen eines Gefäßes, durch welches die die ungel. Be-

standteile enthaltende Fl. geleitet wird, unter gleichzeitiger Absaugung der abzuschneidenden Fl. ein Strom von Luft oder Gasen derart geführt, daß er die Rückstände im Gefäß trocknet und dauernd oder zeitweise das Filter reinigt.

Kl. 12a. Nr. 279072 vom 13/8. 1913. [9/10. 1914].

C. G. Heinrich, Dresden, *Vorrichtung zum Reinigen von Öl*, dadurch gekennzeichnet, daß in der Filtermasse ein elektrischer Heizkörper angeordnet ist.

Kl. 12i. Nr. 278867 vom 26/3. 1913. [3/10. 1914].

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Kristiania, *Verfahren zur Konzentration von Salpetersäure* durch Dest. der S. u. Trocknung der hierbei entstehenden Dämpfe mittels eines Trockenmittels, beispielsweise Schwefelsäure, in einem Berieselungsapp. Eine Regelung der Temperaturverhältnisse wird erreicht, wenn nicht die gesamte Menge der für das Verf. erforderlichen Schwefelsäure im erhitzten Zustande oben zugeführt wird, sondern ein Teil derselben weiter unten und mit einer verhältnismäßig niedrigen Temp. zugeführt wird. Dieselbe Wrkg. hat es auch, wenn man etwas kalte Salpetersäure oder ein Gemisch von kalter Salpetersäure und Schwefelsäure an einer geeigneten Stelle in den Trockenapp. einführt.

Kl. 12i. Nr. 279005 vom 24/12. 1913. [3/10. 1914].

W. D. Treadwell und Egon Fränkl, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Selendioxyd*. Es wurde gefunden, daß die Verbrennung des Selens vollständig vor sich geht, wenn man dafür sorgt, daß der schwere Selendampf mit der zur Oxydation dienenden Luft aufs innigste gemischt wird. Es genügt dazu, den Selendampf mit überschüssiger Luft durch eine indifferente, erhitzte Schicht hindurchzuleiten, in der die Gase gezwungen werden, sich möglichst homogen zu vermengen.

Kl. 12i. Nr. 279007 vom 21/10. 1913. [6/10. 1914].

Oscar Bender, Potsdam, *Verfahren zur Gewinnung von Stickstoff-Sauerstoff- und Stickstoff-Wasserstoffverbindungen* durch Verbrennung von Brennstoffen mittels Luft unter höherem Druck als Atmosphärendruck, z. B. unter 1, 2, 3, 4 und mehr Atmosphären, dadurch gekennzeichnet, daß den Verbrennungsgasen, bezw. Verbrennungsluft entsprechende Mengen W., bis zu 1 kg per 1 kg verbranntem Kohlenstoff, in feinverteilter Form zugeführt wird. Die Prüfung der Abgase ergibt, daß sich neben größeren Mengen NO auch noch weitere Mengen Stickstoff-Wasserstoffverb. gebildet haben. Die B. von Stickstoffverb. erfolgt am intensivsten an den Stellen, an denen die höchsten Temp. herrschen. An diesen Stellen muß deshalb auch durch entsprechende plötzliche Abkühlung dafür gesorgt werden, daß die bei höchster Temp. im Gleichgewicht stehenden Stickstoffverb. fixiert werden.

Kl. 12i. Nr. 279008 vom 20/2. 1914. [3/10. 1914].

Wilhelm Schwarzenauer, Helmstedt, *Verfahren zur Herstellung von Salzsäure* durch Einwirkenlassen von überhitztem Wasserdampf auf Chlormagnesium, dadurch gekennzeichnet, daß hierbei senkrecht stehende Retorten o. dgl. angewendet werden, u. der Wasserdampf oben in die Reaktionsgefäße eingeführt wird.

Kl. 12i. Nr. 279011 vom 1/5. 1913. [3/10. 1914].

Gebr. Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg, *Verfahren zur Herstellung von Salzen der komplexen Fluorwasserstoffsäuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man Flußsäure auf ein berechnetes Gemenge einer oxydischen Verb. eines Elements, das mit Flußsäure komplexe Fluorwasserstoffsäuren bildet (Borsäure, Titansäure,

Kieselsäure), mit einem Oxyd oder einem Salz eines Metalls (Carbonat, Chlorid) einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Anwendung von *Borfluorkalium* und von *Titanfluorkalium*.

Kl. 12i. Nr. 279073 vom 2/12. 1913. [6/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 266516; C. 1913. II. 1903.)

Henkel & Co., Düsseldorf, *Verfahren zur kathodischen Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd in einem Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase enthaltenden Elektrolyten*, dadurch gekennzeichnet; daß man als Kathodenmaterial an Stelle von Goldamalgam, Quecksilber oder eine Legierung von Quecksilber mit geeigneten anderen Metallen (z. B. Silber oder Kupfer) verwendet.

Kl. 12i. Nr. 279075 vom 20/2. 1914. [3/10. 1914].

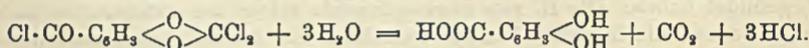
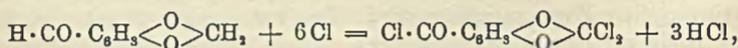
Robert Marcus, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung einer reinen ab- und adsorptionsfähigen Kieselsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man Wasserglaslösungen mit Aldehyden, wie Formaldehyd, oder mit Phenolen versetzt. Es entsteht eine Gallerte, die man auswäscht und trocknet.

Kl. 12i. Nr. 278869 vom 25/7. 1913. [6/10. 1914].

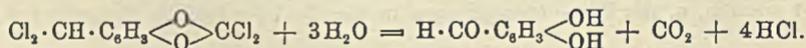
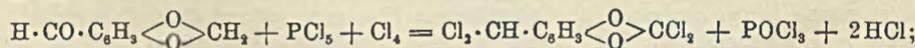
Heinrich Daus, Alfeld a. Leine, *Verfahren zum Lösen von Kaliumsalzen in ununterbrochenem Arbeitsgang*, dadurch gekennzeichnet, daß mittels einer Siebvorrichtung o. dgl. nur das grobe Rohsalz in der Nähe des Laugenausstrittes dem Löseapparat zugeführt wird, während das feinere Rohsalz eine gewisse Wegstrecke davon entfernt in den Löseapparat fällt, so daß es durch die Lauge nicht ungelöst aus dem Löseapparat getragen wird.

Kl. 12o. Nr. 278778 vom 16/9. 1913. [1/10. 1914].

Ludwig Schmidt, Leipzig, *Verfahren zur Darstellung von Protocatechusäure und Protocatechualdehyd*. Es wurde gefunden, daß bei der Einw. von reinem Chlorgas (6 Atome) auf *Piperonal* (1 Mol.) unter geeigneten Bedingungen und bei nachfolgender Behandlung mit W. glatt und in quantitativer Ausbeute *Protocatechusäure* entsteht. Die Rk. erfolgt derartig, daß gleichzeitig Chlor auf die Aldehydgruppe im Sinne der Säurechloridbildung einwirkt und daneben Doppelchlorierung der Methylengruppe erfolgt:



Schützt man die Aldehydgruppe dabei durch Vorchlorierung mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid und chloriert das so entstehende Piperonalchlorid mit 4 Atomen Chlorgas nach, so erfolgt dadurch ebenfalls die Doppelchlorierung der Methylengruppe, und es resultiert beim Verkochen mit W. *Protocatechualdehyd*:



Das fertige Phosphorpentachlorid läßt sich vorteilhaft durch Einleiten von 5 Atomen Chlorgas zu 1 Atom Phosphor ersetzen. Als besonders zweckmäßig hat sich die Anwendung eines geeigneten Lösungsmittels, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Petroläther, erwiesen. Die Proto-

catechusäure soll als Ausgangsmaterial für Farbstoffe, der Protocatechualdehyd zur Darst. von *Vanillin* Verwendung finden.

Kl. 12p. Nr. 278884 vom 23/7. 1913. [2/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 276541; C. 1914. II. 446.)

Otto Gerngroß, Berlin-Grunewald, *Verfahren zur Darstellung von 5-(4)-Methyl-4-(5)-arylaminomethylimidazolen*, darin bestehend, daß man *5-(4)-Methyl-4-(5)-chlor-methylimidazol*, $\text{CH} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \end{matrix}$, oder seine Salze auf primäre aromatische Amine einwirken läßt.

Kl. 12p. Nr. 278885 vom 15/10. 1913. [2/10. 1914].

(Die Priorität der österreich. Anmeldung vom 14/10. 1912 ist beansprucht.)

(Zus.-Pat. zu Nr. 275974; C. 1914. II. 182.)

Marcellus Rix, Hamburg, *Verfahren zur Darstellung von Hexamethylentetramin-dijodid*, dadurch gekennzeichnet, daß man die berechneten Mengen Jod und Hexamethylentetramin in pulverförmigem Zustande, zweckmäßig unter Zusatz geringer Mengen eines indifferenten Lösungsmittels. z. B. A., aufeinander einwirken läßt.

Kl. 12p. Nr. 278886 vom 30/7. 1913. [2/10. 1914].

Pharmazeutisches Institut Ludwig Wilhelm Gans, Oberursel b. Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung eines Hexamethylentetraminsalzes der Antimonylweinsäure*, dadurch gekennzeichnet, daß man in wss. Lsg. solche Metallsalze der Antimonylweinsäure auf solche Salze des Hexamethylentetramins unter mäßigem Erwärmen einwirken läßt, daß das Kation der Antimonylweinsäure mit dem Anion des Hexamethylentetramins einen unl. Nd. liefert, worauf man, nach Entfernung des Nd., das in der wss. Lsg. befindliche Hexamethylentetraminsalz der Antimonylweinsäure durch A. ausfällt. *Antimonylweinsäures Hexamethylentetramin*, $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{SbO})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, aus Hexamethylentetraminsulfat in W. und Bariumantimonyltartrat bei gelindem Erwärmen, weißes, kristallinisches Pulver, hygroskopisch l. in W. mit saurer Rk., die wss. Lsg. zers. sich beim Sieden unter Entw. von Formaldehyd. Es besitzt therapeutische Wrkkg. gegen Trypanosomen.

Kl. 12q. Nr. 277659 vom 20/12. 1911. [2/10. 1914].

Richard Wolfenstein, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Acetylsalicylsäurechlorid*. Es hat sich gezeigt, daß man mit Hilfe von gewöhnlichem technischen Thionylchlorid in guter Ausbeute zum Acetylsalicylsäurechlorid gelangen kann, wenn man auf das zweckmäßig in Benzol oder in einem anderen indifferenten organischen Lösungsmittel gel. Chlorid Acetylsalicylsäure bei Wasserbadtemp. so lange einwirken läßt, bis die Entw. von HCl und SO₂ beendet ist. Man destilliert das Benzol ab und fraktioniert das entstandene *Acetylsalicylsäurechlorid*, Kp.₁₅ ca. 140°, im Vakuum.

Kl. 12q. Nr. 278779 vom 19/11. 1913. [1/10. 1914].

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung reiner haltbarer Salze des N-Dimethyl-p-aminophenols und des p-Oxyphenyltrimethylammoniums*. Beim Methylieren von p-Aminophenol wird stets neben dem N-Monomethyl-p-aminophenol (Metol) ein Gemenge von *Dimethyl-p-aminophenol* und *p-Oxyphenyltrimethylammonium* gebildet. Obschon auch für das N-Dimethyl-p-aminophenol die Eignung als Entwickler festgestellt worden war, fand dieses bisher in der Photographie keine Verwendung, weil seine Abscheidung aus den Methylierungsprodd. des p-Aminophenols infolge der Leichtlöslichkeit seiner Salze und ihrer Neigung, sich zu oxydieren, großen Schwierigkeiten begegnet. Gleichartige Verhältnisse

behinderten auch die Abtrennung des p-Oxyphenyltrimethylammoniums. Es wurde nun gefunden, daß sowohl N-Dimethyl-p-aminophenol wie p-Oxyphenyltrimethylammonium sich aus Lsgg. ihrer Salze außerordentlich bequem gewinnen lassen, wenn man diese mit Ferrocyanaten versetzt und stark ansäuert; es scheiden sich hierbei sehr rasch u. vollständig die sauren, ferrocyanwasserstoffsäuren Salze aus. Im Gegensatz hierzu geben p-Aminophenol und N-Monomethyl-p-aminophenol in saurer Lsg. keine Fällungen mit Ferrocyanaten. Dimethyl-p-aminophenol zeigt andererseits gegenüber p-Oxyphenyltrimethylammonium ein scharf verschiedenes Verhalten dadurch, daß es sich aus neutraler Lsg. auf Zusatz von Ferrocyanaten als schwer l., neutrales ferrocyanwasserstoffsäures Salz ausscheidet. Man versetzt z. B. das Methylierungsgemisch aus p-Aminophenol, das N-Dimethylaminophenol, p-Oxyphenyltrimethylammonium, N-Monomethylaminophenol und unverändertes p-Aminophenol als mineralisäure Salze enthält, mit einer konz. Lsg. von Ferrocyankalium u. säuert mit H_2SO_4 an. Hierbei scheiden sich die sauren Ferrocyanate des N-Dimethyl-p-aminophenols und des p-Oxyphenyltrimethylammoniums ab. Das Gemisch wird filtriert und dann in wss. Lsg. mit Natriumhydrosulfit und NaOH bis zur alkal. Rk. versetzt, und mit Bzl. das N-Dimethyl-p-aminophenol extrahiert. Aus der zurückbleibenden Lsg. fallen Mineralsäuren das saure Ferrocyanat des p-Oxyphenyltrimethylammoniums. Behandelt man das Gemisch der sauren Ferrocyanate in wss. Lsg. mit Natriumsulfit, so scheidet sich nach 24 Stdn. das neutrale Ferrocyanat des N-Dimethyl-p-aminophenols ab, aus den Mutterlaugen fällt beim Ansäuern das saure Ferrocyanat des p-Oxyphenyltrimethylammoniums. *Saures Ferrocyanat des N-Dimethyl-p-aminophenols*, $[OH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 H_4Fe(CN)_6$, aus den sauren Auszügen des Benzolextrakt und Ferrocyankalium, gelblichweiße, glänzende Blättchen aus W., swl. in k. W., zll. in h. W., beim Kochen der wss. Lsg. tritt unter Abspaltung von HCN Zersetzung ein. — *Neutrales Ferrocyanat*, $[OH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_4 \cdot H_4Fe(CN)_6$, gelblichweiße, monokline Tafeln. — *Sulfat des N-Dimethyl-p-aminophenols*, $[OH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \cdot H_2SO_4$, weißes, krystallinisches Pulver, F. 209–210°, slt. in W., wl. in A. — *Saures Ferrocyanat des p-Oxyphenyltrimethylammoniums*, $[OH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3]_2 \cdot H_4Fe(CN)_6$, gelblichweiße, glänzende Tafeln. — *Chlorhydrat des p-Oxyphenyltrimethylammoniums*, farblose Kryställchen aus A., F. 239–240°, liefert bei der Dest. im Vakuum Chlormethyl und nahezu quantitativ N-Dimethyl-p-aminophenol.

Kl. 18a. Nr. 278780 vom 11/5. 1912. [3/10. 1914].

Léon Franck-Johannson, Differdingen, Luxemburg, *Herstellung eines Spezialerzes für die Roheisenerzeugung*. Es werden kalkige Minette oder kalkige eisenolithhaltige Erze gebrannt und gegebenenfalls nach vorheriger Entfernung eines Teiles des entstandenen Kalkhydrats mit kieseliger Minette oder anderen kieseligen Erzen oder dergl. in einem solchen Verhältnis gemischt und brikettiert, daß durch die verbleibende Gangart eine Singulosilicatschlacke entsteht, wobei im Bedarfsfalle auch Manganerz und Brennstoff zu dem Erzgemisch hinzugegeben werden können.

Kl. 22h. Nr. 279140 vom 28/10. 1913. [7/10. 1914].

Court & Banr, G. m. b. H., Köln-Ehrenfeld, *Verfahren zur Erzielung polymerisierter heller Öle durch Erhitzung unter Ausschluß der Luft*, dadurch gekennzeichnet, daß das zu erhitzende Öl das Erhitzungsgefäß gänzlich anfüllt, und daß dieses durch eine Leitung mit einer Vorlage kommuniziert, in der durch k. Öl der Abschluß gegen die Luft bewirkt wird.

Kl. 22i. Nr. 278955 vom 13/2. 1913. [3/10. 1914].

Feodor Lehmann und Johannes Stocker, Berlin, *Verfahren zur Herstellung*

eines Ersatzes für Leim und andere Klebmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man den Lsgg. von animalischen und vegetabilischen Leimen und Klebstoffen die Polymerisationsprodd. des Cumarons oder Indens oder beide zusammen zusetzt.

Kl. 22i. Nr. 279141 vom 1/11. 1913. [10/10. 1914].

Paul Hey, Roßwein, *Verfahren zur Wiedergewinnung von Leim und Glycerin aus Leimpapierabfällen der Sandgebläseindustrie*. Die dem Leimpapier anhaftende, durch k. W. aufgequollene Leimglycerinmasse wird auf Siebunterlagen mittels Dampfes zum Schmelzen gebracht, so daß sie ungehindert abfließen kann, während die Papierteile zurückgehalten werden.

Kl. 22i. Nr. 279142 vom 22/2. 1914. [8/10. 1914].

(Die Priorität der norwegischen Anmeldung vom 1/3. 1913 ist beansprucht.)

Norsk Tangsyndikat, Kristiania, *Verfahren zur Gewinnung eines hellen und klebrigen Körpers aus Tang*, dadurch gekennzeichnet, daß man als Ausgangsmaterial die Stengel des Tangs verwendet, welche nach Entfernung der äußeren dunklen Haut durch mechanische Mittel, wie Schleifen, Fräsen oder Schnitzeln, und Zerteilung in kleinere Stücke ausgelaugt werden, worauf die ungel. Tangmasse durch chemische Mittel in l. Form übergeführt wird.

Kl. 40b. Nr. 278902 vom 5/7. 1913. [2/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265076; C. 1913. II. 1444.)

Wilhelm Borchers und Rolf Borchers, Aachen, *Nickel-Kobalt-Legierungen, welche hohe chemische Widerstandsfähigkeit mit mechanischer Bearbeitbarkeit verbinden*. Es wurde gefunden, daß das Molybdän teilweise oder ganz durch eines oder mehrere der folgenden Metalle: Gold, die Metalle der Platingruppe (Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium) u. Wolfram ersetzt werden kann, ohne daß die chemischen und mechanischen Eigenschaften der Legierungen Einbuße erleiden.

Kl. 40b. Nr. 278903 vom 5/7. 1913. [2/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 265328; C. 1913. II. 1534.)

Wilhelm Borchers und Rolf Borchers, Aachen, *Nickellegierungen, welche hohe chemische Widerstandsfähigkeit mit mechanischer Bearbeitbarkeit verbinden*. Das Molybdän wird teilweise oder ganz durch eines oder mehrere der folgenden Metalle ersetzt: Gold, Platinmetalle (Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium, Ruthenium) und Wolfram.

Kl. 42i. Nr. 278676 vom 3/7. 1913. [2/10. 1914].

(Zus.-Pat. zu Nr. 275084; C. 1914. II. 186.)

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur quantitativen Analyse von Gasgemischen mit bekannten Bestandteilen* unter Verwendung eines Vergleichsgases, das mit derselben Umdrehungszahl in Umdrehung versetzt wird, wobei beide Gasarten auf gleicher Temp. und unter gleichem Druck gehalten werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Tourenzahl der Zentrifugalvorrichtung in Abhängigkeit von der Stellung des Manometers für das Vergleichsgas geregelt wird, zu dem Zweck, die Anzeigen von Temperatur- und Druckschwankungen unabhängig zu machen.

Kl. 42i. Nr. 278677 vom 29/11. 1913. [2/10. 1914].

Gustav Engelhardt, Gotha, *Vorrichtung zur Untersuchung von Eiern mittels Durchleuchtung*, bestehend aus einem zweckmäßig röhrenförmigen, mit einer Lichtquelle verbindbaren Gehäuse, in dem das zu untersuchende Ei von einem dreh-

baren Träger gehalten wird. Das Gehäuse ist mit einer seitlichen, rechtwinklig zu seiner Längsachse liegenden Schauöffnung versehen und an einem Ende durch die Lichtquelle völlig abschließbar, während das andere Ende durch einen mit einer Schauöffnung versehenen Deckel verschließbar ist, der seinerseits mit einer Haltevorrichtung für das zu untersuchende Ei versehen ist.

Kl. 42i. Nr. 278678 vom 1/1. 1914. [2/10. 1914].

Hugo Schaefer, Hannover, *Selbsttätiger Schlagwetteranzeiger mit katalytisch wirkenden Stoffen*. Der katalytisch wirkende Stoff oder ein in ihm gelagerter elektrischer Heizdraht wirkt auf eine für Temperaturunterschiede empfindliche (z. B. mit Kobaltnitratlsg. oder ähnlichen Stoffen getränkte) Unterlage in der Weise ein, daß eine Farbwirkg. auf der Unterlage hervorgerufen wird.

Kl. 74b. Nr. 278470 vom 14/6. 1913. [28/9. 1914].

Adalbert Rutenborn, Altenessen, *Elektrische Grubenlampe mit Schlagwetteranzeiger*. Die Lampe ist mit einem phosphoreszierenden Körper ausgestattet, der in atmosphärischer Luft leuchtet, in Ggw. von Schlagwettern oder matten Wettern aber zu leuchten aufhört.

Bibliographie.

- Aberhalden, E., Abwehrfermente. Das Auftreten blutfremder Substrate und Fermente im tierischen Organismus unter experimentellen, physiologischen und pathologischen Bedingungen. 4., erweiterte Auflage. Berlin 1914. 8. XXIII und 404 SS. mit 4 Tafeln und 55 Figuren. Leinenband. Mark 12.
- Holleman, A. F., Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Deutsche Ausgabe. 12. Auflage. Leipzig 1914. gr. 8. XII und 467 SS. mit 2 Tafeln (1 coloriert) und 80 Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Jellinek, K., Lehrbuch der Physikalischen Chemie. (4 Bände.) Bd. I: Lehre von den Aggregatzuständen. Teil I. Stuttgart 1914. gr. 8. XXXVI und 732 SS. mit 4 Bildnissen mit 253 Figuren. Mark 24.
- Ipsen, C., Der chemische Giftnachweis. Wiesbaden 1914. gr. 8. 79 SS. mit 22 Figuren. kart. Mark 3,60.
- Kopecky, J., Die Klassifikation der Bodenarten auf Grund des Gehaltes an bodenbildenden Bestandteilen. Prag 1913. gr. 8. 38 SS. Mark 1.
- Monumenta Pharmaceutica. Deel I. Amsterdam 1914. 8. VIII und 98 SS. mit 4 Tafeln. Mark 4.
- Inhalt: CONDAMINE, C. M., de la, Sur l'arbre du Quinquina (av. 2 planches). — SERTÜRNER, F. W., Über das Morphinum, eine neue salzfähige Grundlage, und die Mekonsäure als Hauptbestandteil des Opiums (mit 1 Tafel) usw.
- Die Monumenta Pharmaceutica, enthaltend ältere wichtige pharmazeutische Abhandlungen mit Anmerkungen, erscheinen in zwanglosen Heften.
- Nordenson, H., Über die Bedeutung des Lichtes für die Bildung und Stabilität kolloider Lösungen. Upsala 1914. 8. 164 SS. mit 1 Tafel. Mark 4,80
- Partheil, A., Kurzgefaßtes Lehrbuch der Chemie für Mediziner und Pharmazeuten. Organischer Teil, herausgegeben von R. Otto. Bonn 1914. gr. 8. mit 21 Fig. Mark 16.
- Das jetzt vollständige Werk, 2 Teile. 1913—1914. mit Fig. Mark 26.