

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**A. G. Barladean**, *Über den Begriff der Empfindlichkeit einer chemischen Reaktion*. Eine Zusammenstellung der sich in der Literatur findenden Arbeiten über diesen Gegenstand. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 53. 257—60. 6/5. 273—76. 13/5. Genf. Botan. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**L. Arisz**, *Sol- und Gelzustand von Gelatinelösungen*. I. *Gelatinierung*: 1. *Solviscosität und Temperatur*. Vf. untersuchte die Beziehungen zwischen der *Viscosität von Gelatine-Glycerinlösungen* und ihrer Vorgeschichte. Für die Viscositätsänderungen unter 65° bei konstanten äußeren Verhältnissen bestehen zwei Ursachen. Die eine hängt ausschließlich mit der thermischen Vorgeschichte zusammen, indem sich bei jeder Temp. ein anderer Gleichgewichtszustand in der inneren Zus. einstellt; die andere hängt ausschließlich davon ab, ob die Lsg. in Ruhe gelassen oder bewegt war. Das Gleichgewicht in der inneren Zus. stellt sich bei hoher Temp. rasch ein, bei niedriger viel langsamer. Die Änderungen im Gelzustand schließen sich denen des Solzustandes an. Die Änderungen, die unabhängig von der thermischen Vorgeschichte in einem nicht bewegten Sol auftreten, sind bei niedriger Temp. größer. Nach dem Verlauf der Viscositätsänderungen bei einer Temp., bei der schließlich Gelatinierung auftritt, müssen beim Übergang in den Gelzustand zwei Ursachen zusammenwirken. — 2. *Tyndallphänomen und Temperatur*. Die Intensität des TYNDALL-Phänomens in einer Gelatine-Glycerinlösung hängt von der Temp., bei der sie untersucht wird, und von der thermischen Vorgeschichte ab. In der Wärme ist sie klein, in der Kälte groß. Bei konstanter Temp. tritt je nach der Vorgeschichte eine Zunahme oder Abnahme der Intensität auf. Nur bei hoher Temp. wird der Endzustand bald erreicht. Die Änderungen der Lichtintensität kommen in gleicher Weise in Lsgg., die gelatinert, u. in solchen, die nicht gelatinert sind, vor. Beim Gelatinieren tritt nicht eine besonders starke Intensitätsänderung auf. In konz. Lsgg. erreichen die Intensitätsänderungen einen größeren Umfang als in verd. Die Intensitätszunahme beruht auf der Verschmelzung von Gelatineteilchen, die Abnahme auf ihren Zerfall. Bei hoher Temp. sind vorwiegend kleine Teilchen vorhanden; bei niedriger werden so lange große gefornt, bis zwischen den Teilchen verschiedener Größe ein Verhältnis besteht, das für jede Temp. und Konzentration ein anderes ist. Bei niedriger Temp. ist die Einstellung dieses Gleichgewichtsverhältnisses stark verzögert.

3. *Theoretischer Teil*. Vf. diskutiert den Gelatinierungsprozeß und vergleicht wss. und glycerinöse Gelatinelsgg. Wenn sich kleine Gelatineteilchen zusammenfügen, findet man eine Viscositätszunahme. Unter geeigneten Verhältnissen kann dies zur Gelatinierung führen; die Anwesenheit von vielen großen Komplexen ist dafür Bedingung. Niedrige Temp. fördert die Gelatinierung, verzögert aber die Prozesse, welche sie herbeiführen; es ist deshalb möglich, daß die Gelatinierung in einer Lsg., die bereits bei höherer Temp. zu gelatinieren vermag, bei niedriger

ausbleibt. Zur Gelatinierung sind zwei verschiedene Vorgänge nötig, die B. von großen Teilchen und die B. eines Zusammenhangs zwischen ihnen. Eine glycerinöse Gelatineslg. unterscheidet sich von einer wss. außer durch eine größere Viscosität noch durch die kleinere Geschwindigkeit, mit der die verschiedenen Änderungen erfolgen.

II. *Quellung*: 1. *Versuche über Konzentrationsänderung von Sol und Gel*. Verd. man ein Sol, das einige Zeit bei konstanter Temp. gestanden hat, bei derselben Temp., so erfolgt eine Änderung im Zustand der Gelatine, die sich in einer allmählichen Viscositätsabnahme äußert. Der Endzustand, zu dem die Quellung führt, ist ein Sol. Bei hoher Temp. wird dieser Endzustand bald erreicht, bei niedriger langsamer. Bei  $10^{\circ}$  und darunter verläuft die Quellung so träge, daß sie nach kurzer Zeit aufzuhören scheint. Die Quellungsfähigkeit eines Gels hängt von dem Zustand der Gelatine ab. Die Quellung zerfällt in zwei Perioden, Annäherung zu einem Quellungsmaximum und (kontinuierliche) Einstellung von Quellungsleichgewichten, die von den einander folgenden Zuständen der Gelatine bedingt sind. In einem dünnen Gel-Blöckchen ändert sich der Zustand der Gelatine mehr als in einem dickeren (infolge des verschiedenen raschen Eindringens des W.). Wird ein Gel nach der Gelatinierung außerhalb des W. aufbewahrt, so nimmt seine Quellfähigkeit ab; die stärkste Abnahme tritt ein, wenn die Aufbewahrungstemp. dieselbe wie die Quellungstemp. ist. Ein Gel, das bei  $10^{\circ}$  im Quellungsleichgewicht ist, entquillt beim Erwärmen auf  $20^{\circ}$ ; ein Gel, das bei  $20^{\circ}$  im Quellungsleichgewicht ist, kann nach Abkühlung auf  $10^{\circ}$  rascher als zuvor W. aufnehmen. Der Umfang der Entquellung durch Erwärmung hängt von der Vorgeschichte nach fester Regel ab. In einem Gel, daß nach einer Quellung außerhalb des W. aufbewahrt wird, nimmt die Quellungsfähigkeit zu. Ein Gel, welches bei  $10^{\circ}$  rascher als bei  $20^{\circ}$  quillt, erfährt, falls es außerhalb des W. aufbewahrt wird, eine Änderung, durch die dieses Verhältnis umgekehrt wird.

2. *Theoretischer Teil*. Nach einer Übersicht über die Quellungstheorien diskutiert Vf. die Änderung des inneren Zustandes eines Gels während der Quellung, ferner die Entquellungserscheinungen, die Einstellung des Gleichgewichts in gequollenen Gelen, das v. SCHROEDERsche Problem und vergleicht die Schlüsse aus den Gelatinierungs- und den Quellungsverss. Die Hypothese, daß das Gel aus einem System von Wänden mit zwischenliegenden Hohlräumen besteht, bietet für die Erklärung der Eigenarten quellender Gelatinegele keinen Vorteil. Nach Ansicht des Vf. wird durch das bei der Quellung eindringende W. eine Größenänderung der Gelatineteilchen und wahrscheinlich auch eine Abnahme ihrer Zusammenhangsintensität herbeigeführt; umgekehrt beeinflussen diese Änderungen auch die Wassermenge, die das Gel aufnehmen kann. Ein Gel, das möglichst viel W. aufgenommen hat, erfährt eine Änderung, wenn es außerhalb des W. aufbewahrt wird, weil es mehr große Teilchen enthält, oder weil zwischen den Teilchen ein festerer Zusammenhang besteht, als dies der Fall wäre, wenn sich beim gleichen Wassergehalt das innere Gleichgewicht eingestellt hätte. Die Intensität der Entquellung beim Erwärmen eines gequollenen Gels verhält sich parallel dem Widerstand, den ein solches Gel der weiteren Quellung bietet. Bei der Erklärung der Beobachtungen an quellenden und gequollenen Gelen spielt der Einfluß der Temp. auf die Umwandlungsgeschwindigkeit der Gelatine eine wichtige Rolle. (Kolloidchem. Beih. 7. 1—90. 27/4. [2/3.] Utrecht. Physiolog. Lab. der Univ.)

GROSCHUFF.

A. Heydweiller, *Die Diffusion von Silber aus geschmolzenem Silbernitrat in Glas* ist zuerst nicht von G. SCHULZE (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 168; C. 1915. I. 1293), sondern von F. KOPFERMANN (Ann. d. Physik [4] 32. 746; C. 1910. II. 536) beobachtet worden. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 640. 4/5. [11/4.] Rostock.) MEYER.

Albrecht Bethe und Theodor Toropow, *Über elektrolytische Vorgänge an Diaphragmen. II. Die Abhängigkeit der Größe und Richtung der Konzentrationsänderungen und der Wasserbewegung von der H-Ionenkonzentration.* In der ersten Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. 88. 686; C. 1915. I. 1244) waren nur neutrale Lsgg. auf den Eintritt der *Neutralitätsstörung*, auf die Größe und Richtung der Wasserbewegung und auf die Abhängigkeit dieser Veränderungen von verschiedenen Variablen (Spannung, Temp., Konzentration, Natur des Neutralsalzes usw.) untersucht worden. In dieser Arbeit werden die Unterss. über die quantitativen Veränderungen der Konzentration der H-Ionen und der Salzionen im Zusammenhang mit der Größe der Wasserbewegung in saurer, neutraler und alkal. Rk. vorgelegt. Beim Durchtritt des elektrischen Stromes durch eine Elektrolytlsg., in welche ein poröses Diaphragma (Gelatine, Eiereiweiß, Agar-Agar, Schweinsblase, Kollodium, Holz, Kohle, Gips) eingeschaltet ist, treten zu beiden Seiten des Diaphragmas entgegengesetzte Konzentrationsänderungen aller vorhandenen Ionen ein. Hand in Hand damit geht eine Verschiebung der Wassersäule. Bei allen diesen Materialien ist die Größe der Konzentrationsänderungen u. der Wasserbewegung abhängig von der H-Ionenkonzentration der Ausgangslsg. Bei Kollodium, Holz u. Kohle bleibt es bei einer Größenänderung; die Richtung der Konzentrationsänderung und der Wasserbewegung bleibt immer gleich, und zwar so, daß die Zunahmen auf der Minusseite des Diaphragmas zustande kommen, u. der Wasserstrom mit dem positiven Strom geht. Bei allen anderen untersuchten Materialien (Gelatine, Eiereiweiß, Schweinsblase und Gips) wird auch die Richtung geändert. Bei hoher  $C_H$  nimmt die Konzentration aller Ionen auf der Plusseite der Membran zu, auf der Minusseite ab. Der Wasserstrom geht mit dem negativen Strom. Umgekehrt ist es bei niedriger  $C_H$ . Die Lage des Indifferenzpunktes ist je nach der Art der anwesenden Ionen verschieden. Mehrwertige Anionen verschieben ihn nach der sauren Seite, mehrwertige Kationen nach der alkal. Seite. In der Regel liegt er aber noch auf der sauren Seite des Neutralpunktes. Die Zunahme der  $C_H$  wechselt bei den Materialien dieser zweiten Art zweimal ihre Richtung. Mit der Zunahme der Neutralsalzkonzentration der Ausgangslsg. (NaCl) werden die Konzentrationsänderungen, bezogen auf die gleiche Elektrizitätsmenge, geringer, und der Indifferenzpunkt (isoelektrischer Punkt) verschiebt sich nach der sauren Seite hin. Mit der Verdichtung des Diaphragmenmaterials (Gelatine verschiedener Konzentration) nimmt die Größe der Konzentrationsänderungen zu. Organische Farbstoffe verhalten sich in diesen Verss. wie echte Elektrolyte. Die genannten Effekte werden in der Weise erklärt, daß entweder Anionen oder Kationen in die unbewegte Wandschicht der Porenräume des Diaphragmas gehen und dadurch eine Verminderung ihrer Beweglichkeit erfahren. Das W. bewegt sich im Sinne der Ladung der frei beweglichen Ionen. Die Hydratation der Ionen spielt bei der Wasserbewegung eine Rolle. Infolgedessen fällt der Indifferenzpunkt der Wasserbewegung nicht genau mit dem isoelektrischen Punkt zusammen. Aus diesen Vorstellungen heraus werden Gleichungen entwickelt, welche über Richtung und Größe der zu erwartenden Konzentrationsänderungen Aufschluß geben. Qualitativ ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Vers. vollkommen. Quantitativ wurden bis zu 27% der berechneten Konzentrationsänderungen bei 0,01-Normallsgg. gefunden. Bei sehr verd. Lsgg., für welche die Gleichungen allein Gültigkeit haben, dürfte die Übereinstimmung größer sein. Wird eine Elektrolytlsg. durch ein Diaphragma hindurchgepreßt, so entstehen zu beiden Seiten des Diaphragmas entgegengesetzte Konzentrationsänderungen der anwesenden Ionen. Diese Konzentrationsänderungen können ganz oder teilweise als Ursache der Strömungsströme angesehen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 597—637. 4/5. 1915. [23/12. 1914.] Kiel. Physiolog. Inst.)

MEYER.

Walter Grotrian, *Der Gleichstromlichtbogen großer Bogenlänge*. Es wurden die Charakteristiken (Beziehung zwischen Stromstärke und Spannung) sehr langer Gleichstromlichtbogen zwischen verschiedenen Elektroden in Luft,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  und Wasserdampf gemessen. Für den Verlauf der Charakteristik ist das Gas, nicht aber das Elektrodenmaterial maßgebend. Sondenmessungen in Luftlichtbogen ergaben, daß das Potentialgefälle längs des Lichtbogens in allen Teilen der positiven Säule dasselbe ist, und zwar unabhängig von der Länge, mit zunehmender Stromstärke längs einer Hyperbel abnehmend. Kathoden- und Anodenfall wurden direkt gemessen. Der Kathodenfall ist unabhängig von Länge, Stromstärke und nahezu auch dem Elektrodenmaterial und hat die Größe von 20 Volt. Der Anodenfall ist unabhängig von der Länge des Bogens, nimmt aber mit zunehmender Stromstärke im Intervall von 0,1—3 Amp. von 150 bis zu 30 Volt ab, wobei der Verlauf etwas vom Elektrodenmaterial abhängt. Im  $CO_2$ -Bogen wird durch Querschnittsmessung die Stromdichte bestimmt und gezeigt, daß sie mit zunehmender Feldstärke linear wächst. Es wird eine Theorie über die Art des Leitungsvorgangs im Lichtbogen aufgestellt, deren Grundgedanke die Stoßionisierung durch solche Elektronen ist, deren ungeordnete Temperaturschwindigkeit oberhalb des zur Ionisierung nötigen Betrages liegt. (Ann. der Physik [4] 47. 141—96. 1/6. [16/3.] Göttingen. Univ.-Inst. f. angewandte Elektrizität.) BYK.

C. Sandonni, *Elektrische Leitfähigkeit geschmolzener Salzgemische*. Vf. sucht zu ermitteln, ob die elektrische Leitfähigkeit der Salzgemische in Beziehung zu den von ihm früher untersuchten, aus der thermischen Analyse sich ergebenden Zus.-Verhältnissen steht. Als Leitfähigkeitsgefäß diente ein in seinem unteren Teile verengertes U-Rohr, dessen Widerstandskapazität mit  $\frac{1}{2}$ -n. KCl und  $H_2SO_4$  der D. 1,223 ausgewertet wurde. Das U-Rohr bestand aus Quarz, dessen geringer Ausdehnungskoeffizient eine Volumkorrektur unnötig machte. Der Widerstand der metallischen Zuleitungen wurde berücksichtigt. Die Erhitzung geschah in einem Widerstandsofen mit  $N_2$ -Atmosphäre. Für die spezifische Leitfähigkeit in reziproken Ohm wurde für die reinen Salze gefunden:  $PbCl_2$  1,472;  $PbBr_2$  1,030;  $AgCl$  3,654;  $AgBr$  2,920;  $TlCl$  1,224. Gemische von  $PbCl_2$  und  $PbBr_2$  besitzen eine Leitfähigkeit, die etwas geringer ist, als sich nach der Mischungsregel berechnet; die Differenz erreicht ein Maximum von 4% für die äquimolekulare Mischung. Die Gemische gehören dem ersten Typus nach ROOZEBOOM an. Die Gemische  $AgCl + HgBr$  zeigen in elektrischer Beziehung ein ähnliches Verhalten wie die vorher besprochenen; die Differenz geht nicht über 1,27% hinaus. Sie gehören dem Typus II nach ROOZEBOOM an. Gemische von  $TlCl + AgCl$  zeigen ein Leitvermögen, das um 25% geringer ist, als das nach der Mischungsregel berechnete. Bei diesem Salzpaar existiert eine beim Schmelzen zersetzliche Verb. (Vgl. SANDONNINI und AUREGGI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. II. 588; C. 1912. I. 400.) Die starke Abweichung von der Mischungsregel wird daher mit der Existenz komplexer Moleküle in der Schmelze in Verbindung gebracht, während die kleinen Abweichungen in den früheren Fällen auf die Rückdrängung der Dissoziation durch das gemeinsame Ion zurückgeführt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 616—21. 19/4. Padua. Univ.-Lab. f. allgemeine Chemie.) BYK.

Heinrich Remy, *Beiträge zum Hydratproblem*. II. *Eine neue Methode zur Bestimmung der elektrolytischen Wasserüberführung*. (Vgl. S. 10.) Da die Ionen in wss. Lsg. hydratisiert sind, so muß beim Durchleiten des elektrischen Stromes je nach der stärkeren Hydratation von Anion oder Kation ein Transport des W. nach der Anode oder nach der Kathode erfolgen. Die Best. der Größe dieser elektrolytischen Wasserüberführung ist für das Hydratproblem von großer Wichtig-

keit. Da aber völlig hypothesenfreie Werte dafür noch nicht erhalten worden sind, so wurde eine neue Methode zur Best. der Wasserüberführung ausgearbeitet. Diese beruht darauf, daß der Mittelpunkt des Elektrolyten fixiert bleibt, und die beim Stromdurchgang an den Elektroden auftretenden Volumänderungen gemessen werden. Als wichtigstes Korrektionsglied bei dieser Methode kommt der durch Elektroendosmose bewirkte Wassertransport in Betracht. Die für den Wassertransport gefundenen Werte können nicht durch Annahme einer reinen Elektroendosmose befriedigend erklärt werden, lassen sich jedoch ohne Schwierigkeit deuten, wenn man eine Überlagerung der Wasserüberführung durch die wasserumhüllten Ionen über die Elektroendosmose annimmt. Unter den vorläufig noch nicht streng zu beweisenden, aber mit großer Wahrscheinlichkeit geltenden Annahme, daß die spezifische Elektroendosmose von der Konzentration der Salzlsgg. nahezu unabhängig ist, wurde aus den gefundenen Werten die Wasserüberführung einiger Salze in verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Die Ergebnisse stimmen mit denen von WASHBURN, der bisher die besten Werte für die Wasserüberführung erhalten hat, außer beim LiCl recht gut überein, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Wasserüberführung in 0,5—0,15-n. Lsg.	KCl	NaCl	LiCl
nach WASHBURN . . . . .	0,60 ± 0,08	0,76 ± 0,08	1,5 ± 0,1
„ REMY . . . . .	0,57 ± 0,18	0,85 ± 0,3	0,01

Die Abweichungen beim LiCl rühren davon her, daß Li mit Gelatine komplexe Verbb. bildet. Aus den gefundenen Wasserüberführungszahlen wurden für die betreffenden Salze die wahren Überführungszahlen berechnet unter der Annahme, daß die experimentelle Überführungszahl in Gelatine nicht sehr stark von den für gewöhnliche wss. Lsgg. gültigen abweichen. Unter Benutzung der wahren Überführungszahl wurden dann die Wasserhüllen einiger Ionen in 0,5-n. Lsg. berechnet, indem eine Wasserhülle von 6—10 Molen für das Cl-Ion zugrunde gelegt wurde. Mit den Daten, die WASHBURN für eine benachbarte Konzentration aus den von ihm bestimmten Wasserüberführungswerten u. wahren Überführungszahlen berechnet hat, stimmen die gefundenen Werte vorzüglich überein. Hierdurch ist ein neuer Beweis für die reale Existenz der Ionenwasserhüllen erbracht. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 529—69. 4/5. 1915. [23/12. 1914.] Freiburg i. Br. Chem. Inst. Naturw.-math. Abteilung.)

MEYER.

Frank Horton, *Die Wirkung verschiedener Gase auf die Elektronenemission glühender fester Körper*. Aus den vom Vf. beschriebenen Verss. geht hervor, daß die Aussendung von *Elektronen* aus einem glühenden *Nernststift* unabhängig ist von der Natur des in der Entladungsröhre befindlichen Gases (wenigstens für Luft, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff). Bei niedrigen Drucken ist der Thermionenstrom aus einer gegebenen Kathode unter bestimmten Versuchsbedingungen in allen vier Gasen praktisch der gleiche. Bei höheren Drucken sind die Thermionenströme unter sonst gleichen Bedingungen verschieden; ein verstärkter Thermionenstrom bedeutet aber nicht notwendigerweise eine erhöhte Elektronenemission aus der Kathode. Die hohen Stromwerte, die (besonders beim Wasserstoff) bei gewissen Gasdrucken erhalten werden, sind das Ergebnis der Ionisation der Gasmoleküle durch Stoß. Sauerstoff und Wasserstoff zeigen große Unterschiede in bezug auf ihre chemische Affinität zum Material einer Oxydkathode, so daß man aus der Gleichheit der Elektronenemission in beiden Fällen schließen kann, daß die Elektronen ihre Entstehung nicht einer chemischen Rk. zwischen Kathode und umgebendem Gas verdanken. — Im Falle einer *Platinkathode* scheint *Wasserstoff* eine tatsächliche Erhöhung der Emission zu verursachen, die offenbar durch

die Absorption des Gases durch das Platin hervorgerufen wird. In Anlehnung an die von H. A. WILSON ausgesprochene Anschauung (Phil. Trans. A. 208. 247) kann angenommen werden, daß die H-Atome in den Oberflächenschichten des Pt positiv geladen sind und zur Verringerung der Arbeit beitragen, die von einem Elektron zu leisten ist, um aus dem Metall frei zu werden. Bei einem Körper wie Calciumoxyd oder wie die Oxyde des Nernststiftes, von denen der Wasserstoff nicht absorbiert wird, wird die Aussendung von Elektronen durch die Ggw. dieses Gases nicht beeinflußt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 91. 322—37. 3/5. [4/3.] London. Univ.)

BUGGE.

Edgar Meyer und W. Gerlach, *Über die Abhängigkeit der photoelektrischen Verzögerungszeit vom Gasdruck bei Metallteilen ultramikroskopischer Größenordnung.* (Vgl. Ann. d. Physik [4] 45. 177; C. 1914. II. 1218.) Es wird eine Methode angegeben, mit der es möglich ist, aus einem MILLIKANSchen Kondensator das Gas fortzupumpen, während ein schwebend gehaltenes Teilchen von ultramikroskopischer Größenordnung darin zurückgehalten wird. Mittels dieser Methode gelingt es, eine und dieselbe Partikel bei verschiedenen Drucken auf ihren photoelektrischen Effekt hin zu untersuchen. Die mittlere Verzögerungszeit beim photoelektrischen Effekt an ultramikroskopischen Metallteilchen (Pt) nimmt mit dem Drucke des umgebenden Gases (Luft) ab. Die bei einem Beleuchtungsvorgange emittierte Anzahl Elektronen ist bei demselben Teilchen unabhängig vom Druck. Ebenso wie beim Atmosphärendruck steigt auch bei erniedrigtem Druck die Verzögerungszeit mit der Ladung des Teilchens, und zwar ist der Betrag dieser Änderung eine Funktion des Druckes. Die maximale Endaufladung der Teilchen durch den photoelektrischen Effekt nimmt zu mit abnehmendem Druck. Die früher gegebene Theorie des photoelektrischen Effekts an ultramikroskopischen Metallteilchen umfaßt auch die neu gefundenen Erscheinungen. (Ann. d. Physik [4] 47. 227—44. 1/6. [3/13.] Tübingen. Physik. Inst. d. Univ.)

BYK.

Karl Horowitz und Fritz Paneth, *Über Adsorptionsversuche mit Radioelementen.* Es sollte der Zusammenhang zwischen den Löslichkeitsverhältnissen der Radioelemente und ihrer Adsorbierung durch verschiedene Substanzen untersucht werden. Die Versuche wurden mit Lsgg. von ThB und ThC, sowie von Ra und Po angestellt, wobei als Adsorbentien schwer lösliche Salze u. Oxyde dienten. Es wurden 0,5 g des Adsorbens in 25 ccm der aktiven Lsg. 10 Min. lang geschüttelt u. dann bis zur Klärung zentrifugiert. Die klare Lsg. wurde dann auf ihre Aktivität untersucht. Es ergab sich als Regel, daß ein Stoff jene Radioelemente gut adsorbiert, deren analoge Verb. in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist. Unter analoger Verb. ist die Verb. des Radioelementes mit dem elektronegativen Bestandteil des Adsorbens verstanden. Die Wrkg. eines Adsorbens ist dann am kräftigsten, wenn als Lösungsmittel eine S. mit dem gleichen Anion verwendet wird, eine Erscheinung, die wahrscheinlich auf Verringerung der Löslichkeit des betreffenden Adsorbens und der analogen Verb. des Radioelementes beruht. Ebenso wie Schwefelsäure die Adsorption an Sulfaten, Salzsäure die an Chloriden verstärkt usw., scheint die Adsorption an Oxyden durch Salpetersäure begünstigt zu werden. Geringe Unterschiede in der Herstellung des Adsorbens verändern den Charakter der Adsorption oft wesentlich; dies kann vielleicht zu einer Methode ausgebildet werden, nicht nur festzustellen, daß die Oberfläche zweier Präparate verschieden ist, sondern mit Hilfe der oben aufgestellten Regel auch Schlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Oberflächen zu ziehen. Die erwähnte Regel ermöglicht es, das besonders bei Fällungsreaktionen oft unerwartet scharf definierte chemische Verhalten der Radioelemente durch diese besondere Art von Adsorption

zu erklären. Die Adsorption macht sich also in der Radiochemie nicht, wie gefürchtet, in einer die chemischen Beziehungen verwirrenden, sondern ganz im Gegenteil ordnenden Wrkg. geltend. Ob auch das Kolloidwerden der Radioelemente auf einer solchen spezifischen Adsorption beruht, bedarf noch einer eigenen Untersuchung. (Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 513—28. 4/5. 1915. [5/11. 1914.] Wien. Inst. für Radiumforschung der Kaiserl. Akad. d. Wiss.) MEYER.

J. W. Gifford, *Einige Temperaturkoeffizienten des Brechungsverhältnisses optischer Gläser*. Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **87**. 189; C. **1912**. II. 1584) teilt Vf. die Temperaturkoeffizienten des Brechungsverhältnisses (für  $\lambda$  5270) von Fluor-, Borsilicat-, Zinksilicat-, Bariumsilicat- und anderen Gläsern mit. Das Brechungsverhältnis des Fluorkronglases von SCHOTT hat einen negativen Temperaturkoeffizienten (wie beim Quarz und Flußspat); bei allen übrigen untersuchten Glassorten nimmt der Brechungsindex in Luft mit wachsender Temp. zu. Außerdem gibt Vf., in Ergänzung der oben angeführten Arbeit, die Werte des Brechungsverhältnisses für folgende Glassorten an: Fluorkron, Borsilicatron, Kron mit niedrigstem  $\mu_D$ , Silicatron, Bariumsilicatron und zwei Flintgläser. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **91**. 319—21. 3/5. [6/2.]) BUGGE.

Aug. Hagenbach, *Über die Rotationsdispersion homologer Reihen*. Um den Einfluß der chemischen Konstitution auf das Drehungsvermögen zu ergründen, wurde festzustellen gesucht, inwiefern die Dispersionskurven voneinander abweichen. Die geprüften Beobachtungsreihen beziehen sich auf Derivate des *Methylenamphers*, des *Citronellals* und des *Menthols*. Es handelt sich dabei um die Rotationsdispersion normal dispergierender, chemisch homologer Reihen. Stellt man die Drehung  $\alpha$  für die verschiedenen Wellenlängen  $\lambda$ , also die Rotationsdispersion eines Stoffes, durch eine Funktion  $\varphi$  dar, so daß  $\alpha = \varphi(\lambda)$ , so sind die Dispersionen der anderen Glieder der Homologen darstellbar durch  $\alpha = C\varphi(\lambda)$ , wo  $C$ , der spezifische Faktor, von Stoff zu Stoff einen anderen Wert annimmt, aber konstant für alle  $\lambda$  ist; d. h., die spezifischen Faktoren sind das einzige Charakteristische, wodurch sich die Dispersionen der verschiedenen Glieder einer homologen Reihe unterscheiden, und deshalb ist  $C$  mit der chemischen Konstitution der einzelnen Glieder einer Reihe zu vergleichen. Rechnet man ferner die Differenz zweier  $\alpha$ , etwa  $\alpha_F - \alpha_G$ , für die verschiedenen Glieder einer Reihe, so findet man  $\alpha_a$ , die alle zu einer u. derselben Wellenlänge  $\lambda_a$  (charakteristische Wellenlänge) gehören. Durch diese Wellenlänge kann man die verschiedenen homologen Reihen voneinander unterscheiden. Die Funktion  $\varphi$  obiger Gleichung ist noch nicht genau ermittelt. Geprüft wurden die Gleichungen: I.  $\alpha = A + B\nu^2$  und II.  $\alpha = A\nu^2 + B\nu^4$ , wo  $\nu = 1/\lambda$  gesetzt wurde. Wo die erste Gleichung genügt, ergeben die  $\alpha$ , als Funktion von  $\nu^2$  aufgetragen, lauter Gerade, welche von einem Punkt der Abszisse ausgehen. Die Schnittdistanz vom Koordinatenanfang ist ebenso charakteristisch wie  $\lambda_a$ . Wo die zweite Gleichung genügt, erhält man eine nämliche Geradenschar, wenn  $\frac{\alpha}{\nu^2}$  als Funktion von  $\nu^2$  aufgetragen wird. Auch Gleichungen von der Form  $\alpha = A + B\nu^n$ , wo  $n$  eine beliebige irrationale Zahl sein kann, und  $\log \alpha = A + B\nu$  geben die Resultate nicht genauer wieder. Die Folgerung, daß der spezifische Faktor:  $C : C = \frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{A'}{A} = \frac{B'}{B}$ , wo  $A$  und  $B$ , bzw.  $A'$  und  $B'$  die Konstanten in Gleichung I. oder II. für zwei Glieder einer homologen Reihe sind, wird allgemein durch die Rechnung bestätigt. Zum Schluß wird darauf aufmerksam gemacht, daß RAMSAY und YOUNG für chemisch homologe Reihen ein ganz analoges Gesetz für die Siedetemp. und den dazu gehörenden Druck aufgestellt haben, indem gilt:

$T = Cf(p)$ , wo  $T$  die zu  $p$  gehörende Siedetemp. vom absol. Nullpunkt aus gerechnet darstellt, u.  $C$  eine konstante für jeden Stoff bedeutet. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 570—96. 4/5. [15/1.] Basel. Physik. Anstalt.) MEYER.

**W. Voigt**, *Zur Theorie des Zeemaneffektes in gegen die Kraftlinien geneigten Richtungen*. (Vgl. VOIGT und SCHERRER, Physikal. Ztschr. 15. 865; C. 1915. I. 118.) Vf. entwickelt die Theorie des Zeemaneffekts auf Grund von Annahmen, die bezgl. der magnetischen Zerlegung der dem untersuchten Körper eigenen Absorptionslinien volle Allgemeinheit wahren. Vollständige numerische Durchrechnung erfolgt für den Bereich einer Absorptionslinie, die durch das Magnetfeld in ein Triplett zerlegt wird. Die mathematischen Einzelheiten entziehen sich der Wiedergabe. Es sei nur bemerkt, daß bei der Darst. von der Theorie der RIEMANNschen Flächen Gebrauch gemacht wird. Das Beobachtungsmaterial über die Erscheinungen bei schiefen Fortpflanzungsrichtungen ist einigermaßen dürftig und soll durch neue Beobachtungen ergänzt werden. (Ann. d. Physik [4] 47. 245—69. 1/6. [23/3.] Göttingen. Theoretisch-Physikal. Inst. d. Univ.) BYK.

**C. G. Bedreag**, *Elektrisierung durch X-Strahlen. Radioelektrischer Effekt*. II. (I. Mittlg.: Ann. Jassy 7. 53; C. 1911. II. 340.) Im wesentlichen schon früher referiert; siehe C. r. d. l'Acad. des sciences 157. 39; C. 1913. II. 842. (Jassy 8. 232—44. Dez. 1914. Jassy. Univ. Elektrotechn. Inst.) BUGGE.

**H. Moore**, *Über die in Dämpfen von homogener X-Strahlung erzeugte Korpuskularstrahlung*. In einer früheren Arbeit (vgl. Philos. Magazine [6] 27. 177; C. 1914. I. 870) wurde gezeigt, daß die Zahl der Korpuskeln, die aus einem Atom Kohlenstoff oder Sauerstoff durch ein X-Strahlenbündel erzeugt wird, die gleiche ist, einerlei, ob das Atom in einer Verbindung vorliegt oder nicht. Dieses „Atomgesetz“ gilt, wie jetzt festgestellt werden konnte, auch für Stickstoff, Schwefel und Chlor; die bei Anwendung von Verbb. dieser Elemente (NO, NH<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, HCl, CCl<sub>4</sub>) erhaltenen Resultate bestätigen die früheren Beobachtungen. Es ergab sich ferner, daß die Atomkorpuskularstrahlung annähernd der vierten Potenz des At.-Gew. proportional ist; die Abweichungen von dieser Regel rühren von Versuchsfehlern her. Beobachtungen von BARKLA, SIMONS und anderen Forschern haben gezeigt, daß der Absorptionskoeffizient eines X-Strahlenbündels in einem Gas proportional dem Betrage der Elektronenstrahlung ist, die aus dem Gas in Freiheit gesetzt wird, und daß deshalb die von einem Atom eines bestimmten Elementes absorbierte X-Strahlung ebenfalls der vierten Potenz des Gew. des absorbierenden Atoms proportional ist. Ein ähnliches Gesetz gilt für Elemente in festem Zustand; es handelt sich also wahrscheinlich hier um eine Regel von allgemeiner Anwendbarkeit. Es müßte daher möglich sein, den Absorptionskoeffizienten eines jeden Materials zu berechnen, vorausgesetzt, daß seine homogene Strahlung nicht erregt wird. (Proc. Roy. Soc. London, Serie A. 91. 337—45. 3/5. [22/3.] London. King's Coll.) BUGGE.

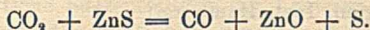
**Joh. Pokorný**, *Flammenlose Oberflächenverbrennung*. Vf. bespricht als Nachtrag zu seinen früheren Veröffentlichungen hierüber (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 37. 430 u. 38. 305) die in den Fachblättern veröffentlichten Ergebnisse von Verss. mit dieser Feuerungsart. Die Frage, ob sie auch bei der unmittelbaren Verfeuerung des Brennstoffes in fester Form am Rost mit nachfolgender Schamottefüllung in Heizröhren des Kessels Verwendung finden u. Vorteile bieten wird, glaubt Vf. dahin beantworten zu dürfen, daß diese Feuerungsart unter diesen Bedingungen gegenüber gut geleiteten neuzeitlichen Kesselanlagen kaum große wirtschaftliche



Vorteile erwarten lassen wird. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 44. 114—39.) RÜHLE.

## Anorganische Chemie.

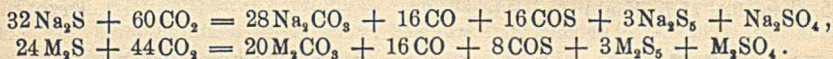
**N. Costeanu**, *Untersuchung der Einwirkung von gasförmiger Kohlensäure auf die anorganischen Sulfide*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, siehe C. 1913. II. 658; 1914. I. 109.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. von *Siliciumsulfid*,  $\text{SiS}_2$ , erhitzt man krystallisiertes Si bei lebhafter Rotglut in einem  $\text{H}_2\text{S}$ -Strom; lange, weiße, asbestähnliche Nadeln. — *Kupfersulfür*,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , erhalten durch Einw. von Natriumhyposulfat auf Kupfersulfat in der Siedehitze, reagiert mit  $\text{CO}_2$  bei  $715\text{--}1060^\circ$  im Sinne der Gleichung  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CO}_2 = \text{Cu}_2\text{O} + \text{CO} + \text{S}$ . In analoger Weise verläuft die Rk. mit *Zinksulfid*,  $\text{ZnS}$ , bei  $750^\circ$ :



Zur Darst. von reinem *Pyrit*,  $\text{FeS}_2$ , erhitzt man ein pulverisiertes Gemisch von Eisenchlorür und Kalium- oder Natriumpentasulfid in einer tubulierten Steingutretorte 3 Stdn. im Sandbade auf Rotglut u. entfernt aus dem Reaktionsprod. die spezifisch leichteren Verunreinigungen durch Methylenjodid. Die Einw. der  $\text{CO}_2$  auf reinen Pyrit verläuft bei etwa  $1000^\circ$  im Sinne der beiden Gleichungen:



Bei  $1100^\circ$  scheint die Rk.  $3\text{FeS} + 4\text{CO}_2 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} + 3\text{S}$  einzutreten. — Die nach dem Verf. von RENGADE u. COSTEANU (C. r. d. l'Acad. des sciences 156. 793; C. 1913. I. 2093) dargestellten *Alkalisulfide* reagieren bereits bei  $220^\circ$  unter B. von Alkalicarbonat,  $\text{CO}$ ,  $\text{COS}$  und  $\text{S}$ , welch letzterer sodann weiter mit den Carbonaten in Rk. tritt.  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Rb}_2\text{S}$  und  $\text{Cs}_2\text{S}$  verhalten sich hierbei gleich, während  $\text{Na}_2\text{S}$  die doppelte Menge  $\text{COS}$  entwickelt. Die Gesamttrkk. sind die folgenden:



$\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$  oder  $\text{Cs}$ . Im Schiffehen bleibt eine braungelbe  $\text{M}$ . zurück, welche Spuren von freiem Kohlenstoff enthält. Letztere lassen sich entweder durch die B. von Spuren von Sulfocarbonat u. darauffolgende Zers. derselben in  $\text{C}$  u. Polysulfid:  $3\text{M}_2\text{S} + 3\text{CO}_2 = 2\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{M}_2\text{CS}_3$ ;  $\text{M}_2\text{CS}_3 = \text{C} + \text{M}_2\text{S}_3$ , oder durch die Rk.:  $\text{COS} + \text{M}_2\text{CO}_3 = \text{M}_2\text{SO}_4 + 2\text{C}$  erklären. (Ann. Chim. et Phys. [9] 2. 189—210. Sept. 1914.) DÜSTERBEHN.

**U. Sborgi und F. Mecacci**, *Über Borate. Das System  $\text{Na}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$  bei  $60^\circ$* . I. (Vgl. SBORGI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 23. I. 854; C. 1914. I. 198.) Es wird die Zus. der Lsgg. festgestellt, deren Bodenkörper zwischen reiner Borsäure und Natriummetaborat schwanken. Bei  $60^\circ$  treten dabei als Individuen auf *Natriumpentaboratdekahydrat*,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und *Natriumdiboratpentahydrat*,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , d. h. ein Borax mit 5 Molekülen  $\text{W}$ . Die einzelnen Gleichgewichte wurden von verschiedenen Ausgangsmaterialien aus (Borsäure und Natriumhydrat, bezw. fertig gebildetes Borat) erreicht. Die vollständigen Gleichgewichte mit zwei festen Phasen sind schwer zu realisieren. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 443—48. 15/6.) BYK.

**F. Gothe**, *Über die Löslichkeit des Calcium- und Magnesiumcarbonats in kohlenstofffreien Wässern unter Berücksichtigung des Salzgehaltes und der organischen*

*Substanzen.* Die Löslichkeit von Calciumcarbonat in  $\text{CO}_2$ -freiem W. schwankt in engen Grenzen. Der Durchschnittswert beträgt 17,4 mg CaO = 31,0 mg  $\text{CaCO}_3$  im Liter. Die Löslichkeit des kohlen-sauren Magnesiums ist dagegen größeren Schwankungen unterworfen; unter gleichen Verhältnissen wurde als Mittelwert 94,4 mg  $\text{MgCO}_3$  im Liter  $\text{CO}_2$ -freiem W. gefunden. Die Löslichkeit des Calcium- und Magnesiumcarbonats wird erhöht durch die Chloride, Nitrate und Sulfate, erniedrigt durch die Carbonate der Alkalien. Chloride, Nitrate, Sulfate der Erdalkalien setzen die Löslichkeit herab. Die Carbonate des Calciums u. Magnesiums werden durch Ammoniumsalze umgesetzt, von einer Erhöhung oder Erniedrigung der Carbonatlöslichkeit als solcher kann daher nicht gesprochen werden. Durch organische Substanzen allein und besonders bei Ggw. von Alkalineutralsalzen werden die Bicarbonate des Ca u. Mg zers.; durch die Neutralsalze letzterer Erdalkalien tritt eine starke Carbonaterniedrigung ein. (Chem.-Ztg. 39. 305—7. 21/4. u. 326 bis 327. 28/4. Staatl. hygien. Inst. Hamburg.) JUNG.

A. Johnsen, *Zur Kenntnis der Hydrate. Entwässerung von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .* ROSENSTIEHL hat behauptet (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 598; C. 1911. I. 1042), daß kein Hydrat außer den Monohydraten nur ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  auf einmal abgäbe, Vf. fand aber, indem er klare Bittersalzkrystalle in einem  $\text{CaCl}_2$ -Exsiccator 16—30 Tage liegen ließ und öfters wog, daß die Wasserabgabe sich zunächst beschleunigt u. dann verlangsamt, derart, daß sich der gesamte  $\text{H}_2\text{O}$ -Verlust asymptotisch einem Molekül nähert. Die Abgabe erfolgt bei  $+14^\circ$  bereits ungefähr doppelt so schnell als bei  $+11^\circ$ . — *Impfung von  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .* Bringt man das durch Trocknung rechtsdrehender Bittersalzkrystalle erhaltene Hexahydratpulver in eine metastabil übersättigte Bittersalzlsg., die auf 100 g Bittersalz etwa 5 g Borax (behufs leichter Unterscheidung rechtsdrehender und linksdrehender Individuen) enthält, so tritt keine Impfwrg. ein, denn es krystallisieren nicht mehr Rechtser als Linkser. Vermutlich tritt Keimwrg. nur ein, wo beide Hydrate (oder Hydrat und Anhydrid) regelmäßige Verwachsungen bilden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 289—92. 15/5. Kiel.) ETZOLD.

Edward C. Franklin, *Ammonobasische Aluminiumjodide.* Bei der Einw. von gasförmigem Ammoniak auf *Aluminiumjodid* entsteht die Additionsverb.:  $\text{AlJ}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  neben der Additionsverbindung  $\text{AlJ}_3 \cdot 20\text{NH}_3$ . Reines Aluminiumjodid löst sich völlig in fl. Ammoniak, durch Zusatz von Kaliumamid erhält man ein l. und ein unl. ammonobasisches Aluminiumjodid. *Lösliches ammonobasisches Aluminiumjodid*,  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3 \cdot \text{AlJ}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ . Schöne Krystalle, die ihren  $\text{NH}_3$  selbst bei  $200^\circ$  nicht abgeben, bei niederen Temp. scheidet sich aus der Lsg. ein Salz, welches 18—20 Mol.  $\text{NH}_3$  enthält, aus. Wird Kaliumamid zu einer Lsg. des l. ammonobasischen Aluminiumjodids gegeben, so wird ein amorpher Nd. der Zus.  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3 \cdot \text{Al}(\text{NH}_2)_2\text{J} \cdot \text{NH}_3$  gebildet, der identisch ist mit dem Nd., gebildet aus Aluminiumjodid und Kaliumamid in Ammoniaklsg. Beim Erwärmen wird  $\text{NH}_3$  abgespalten unter Bildung der Verb.  $\text{Al}(\text{NH}_2)_3 \cdot \text{Al}(\text{NH})\text{J}$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 847—52. April. [15/1.] California. STANFORD Univ.) STEINHORST.

L. M. Dennis und F. H. Rhodes, *Die fraktionierte Krystallisation der Pikrate der seltenen Erden der Didymgruppe.* Ein Gemisch der Pikrate der seltenen Erden der Didymgruppe, welches kleine Mengen der Elemente der Yttrium- und Erbiumgruppe enthält, ist 42 Serien fraktionierter Krystallisationen unterworfen. Die Erden der Didymgruppe werden in den weniger l. Fraktionen konzentriert, während die am leichtesten l. Fraktionen eine Anreicherung an Yttrium zeigen, die Elemente der Erbiumgruppe sind in den mittleren Fraktionen angesammelt. Eine Konzen-

tration von Neodym oder Praseodym in irgend einer Fraktion von mittlerer Löslichkeit ist nicht beobachtet worden. Durch die fraktionierte Krystallisation der Pikrate ist keine Trennung der einzelnen Elemente der Didymgruppe erreicht worden, doch werden kleine Menge der Erbium — sowie der Yttriumgruppe getrennt, ferner ist die Trennung des Yttriums vom Erbium und Holmium mittels dieser Methode möglich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 807—15. April. [13/2.] Ithaca, CORNELL Univ. Dept. of Chem.) STEINHORST.

R. B. Sosman und J. C. Hostetter, *Die Reduktion von Eisenoxyden durch Platin mit einer Bemerkung über die magnetische Suszeptibilität von eisenhaltigem Platin*. Erhitzt man Magnetit in einem Pt-Tiegel im Vakuum, so wird  $O_2$  abgegeben, u. das reduzierte Fe verbindet sich mit dem Pt; eine ähnliche Erscheinung tritt auch bei  $Fe_2O_3$  ein. Der Fe-Gehalt des Pt wurde chemisch bestimmt und gleichzeitig die magnetische Suszeptibilität der Legierung festgestellt. Diese war viel kleiner, als man nach dem Fe-Gehalt erwarten sollte. Doch hat legiertes Fe in der Tat eine kleinere Suszeptibilität als reines; Vf. überzeugte sich davon, indem er Fe elektrolytisch auf Pt niederschlug, die Suszeptibilität bestimmte, durch Erhitzen die Verb. von Fe u. Pt einleitete u. dann die magnetische Best. wiederholte. Die Suszeptibilität der Legierung ist nicht dem Fe-Gehalt proportional, sondern in weiten Grenzen von ihm unabhängig. Die Herabminderung der Suszeptibilität des Fe durch Pt rührt wahrscheinlich von einer Temperaturverschiebung des magnetischen Umwandlungspunktes her. Die Reduzierbarkeit der Eisenoxyde bei Ggw. von Pt wird vom Standpunkt der Phasenregel erläutert. In der Tat findet sich Pt sehr oft durch Fe verunreinigt vor. (Journ. of the Washington Academy of Sciences 5. 293—303. 4/5. Washington. Geophysikal. Lab.) BYK.

Edward C. Franklin, *Kaliumammonoargentat*. Silberamid in einer ammoniakalischen Lsg. von Kaliumamid gelöst ergibt ein Salz von *Kaliumammonoargentat* der Zus.  $AgNHK \cdot NH_3$  oder  $AgNH_2 \cdot KNH_2$ . Aus konz. Lsgg. schöne Krystalle, die bei  $100^\circ$  keine  $NH_3$ -Abspaltung erleiden. An der Luft tritt allmählich Verfärbung u. Zers. ein, beim Erhitzen über offener Flamme tritt heftige Zers. ein, desgl. zersetzt sich die Verb. bei Berührung mit W. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 852—55. April. [15/1.] California. STANFORD Univ.) STEINHORST.

R. Gans, *Über die Form ultramikroskopischer Silberteilchen*. Die Best. der Absorptionskurve kolloidaler Ag-Lsgg. ist ebenso wie bei Au-Lsgg. ein sehr empfindliches Mittel, um die Teilchenform festzustellen. Es ergibt sich wie früher bei Au (Ann. der Physik [4] 37. 881; C. 1912. I. 1754), daß die Ag-Amikronen mit großer Annäherung Kugelform haben. (Ann. der Physik [4] 47. 270—84. 1/6. [1/1.] La Plata. Instituto de Física.) BYK.

Ernst Cohen und W. D. Helderman, *Physikalisch-chemische Studien am Kupfer*. II. Nach dilatometrischen Verss. (vgl. C. 1914. II. 121) besitzt das Kupfer einen *Umwandlungspunkt* bei  $71,7^\circ$ . Es sollte nun festgestellt werden, ob die Vorbehandlung des Cu einen Einfluß auf diesen Umwandlungspunkt ausübt. Das benutzte Präparat wurde einige Tage in Berührung mit einer  $CuSO_4$ -Lsg. gehalten. Die Umwandlungstemp. lag nun bei  $70,65^\circ$ . Es wurde eine größere Anzahl dilatometrischer Verss. angestellt mit Präparaten, deren thermische Vorgeschichte innerhalb weiter Grenzen verschieden war. Die so gefundenen Umwandlungstemp. lagen zwischen  $69,2$  u.  $71,7^\circ$ . Der direkte Beweis dafür, daß beim Cu mehr als zwei allotrope Modifikationen vorliegen, wurde durch folgenden Vers. erbracht. Ein Cu-Präparat mit dem Umwandlungspunkt  $70,65^\circ$  wurde mit der gleichen Menge des ursprüng-

lichen Metalls gemischt. Das so erhaltene Präparat wurde dann 240 Stunden auf  $50^\circ$  in Paraffinöl erhitzt. Bei der Ausführung der dilatometrischen Messungen ergab sich ein Wechsel in der Bewegungsrichtung des Meniscus des Paraffinöls bei  $69,5^\circ$ . Es sind somit mehr als zwei Modifikationen des Cu vorhanden. Bemerkenswert sind die großen Verzögerungen bei der Umwandlung. (Ztschr. f. physik. Ch. 89. 638—39. 4/5. [2/1.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.) MEYER.

F. Treubert und L. Vanino, *Über Wismutoxydul*. Antwort auf die Entgegnung von HERZ (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 103; C. 1915. I. 599). Die Vf. teilen nochmals Beispiele ihrer Verss. mit, durch die sie nachgewiesen haben, daß bei der Einw. von Zinnchlorür auf Wismutsalze immer Metall entsteht, und zwar sowohl nach dem SCHNEIDER'schen Gewichtsverhältnis als auch nach anderen. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 255—58. 24/4.) JUNG.

Gottlieb Epprecht, *Eine neue Zinn-Schwefelverbindung  $Sn_2S$ ?* Bei der Reparatur eines Zinnofens in einer Seidenfärberei wurden Konglomerate von gut ausgebildeten, grauen, metallglänzenden Krystallen gefunden, deren Analyse darauf schließen läßt, daß eine Verb.  $Sn_2S$  von der Formel  $Sn \equiv Sn$  vorlag. Die Krystalle

sind feine Blättchen, völlig luftbeständig, verd. SS. haben k. keinen Einfluß, beim Kochen findet langsam Lsg. unter Gasentw. statt. Konz.  $HNO_3$  gibt in der Wärme wenig  $NO_2$ -Entw. unter B. von Metazinnssäure. Konz.  $H_2SO_4$  löst beim Erhitzen unter S-Abscheidung, konz.  $HCl$  wirkt schon in der Kälte unter  $H_2S$ -Entw. ein;  $NaOH$  von  $30^\circ$  Bé. bleibt ohne Einw. Die Krystalle sind chemisch nicht ganz rein, sie sind wahrscheinlich ein Gemenge von durchschnittlich  $95,4\%$   $Sn_2S$ ,  $4,3\%$  Eisensulfid und  $0,3\%$  Unl. (Chem.-Ztg. 39. 341—42. 5/5.) JUNG.

George W. Sears und Clarence W. Balke, *Das Atomgewicht des Tantals*. II. Mitteilung. (I. Mitteilung. BALKE, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1127; C. 1910. II. 1448.) Bei den Unterss. der Verhältnisse  $2TaCl_5 : Ta_2O_5$  und  $TaCl_5 : 5Ag$  sind folgende Beobachtungen gemacht worden, *Tantaloxyd*, aus dem Chlorid hergestellt, hält nicht nur  $HNO_3$  eingeschlossen fest, sondern verflüchtigt sich bei der Verbrennung. Silber bildet mit Tantalsäure eine unl. Verb., wahrscheinlich ein Tantalat.  $HCl$  kann von Tantalsäure weder durch Kochen mit  $H_2SO_4$  unter gewöhnlichem Druck, noch unter vermindertem Druck völlig entfernt werden. Silber kann zur Best. von  $HCl$  in Ggw. von Tantalfluorid in ca.  $5,5\%$ ig. Flußsäurelsg. dienen, 3—4 Tage muß die Mischung bis zur Beendigung der Rk. stehen bleiben. *Tantalchlorid* gereinigt durch Entfernung der Chloratmosphäre durch trockene Luft und durch Dest. unter Luftdruck oder vermindertem Druck, neigt leicht zu Zerss. Weitere Verss. zur Herst. eines einwandfreien Tantalchlorids sollen angestellt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 833—44. April. [18/2.] Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) STEINHORST.

Karl Hradecky, *Notiz über die Löslichkeit des Palladiums in Selensäure und über Palladoselenat*. Palladium ist in Selensäure l.; dabei bildet sich Palladoselenat,  $PdSeO_4$ . Die Auflösung des Pd in Selensäure beginnt, wenn es in fein verteiltem Zustande vorliegt, schon bei Zimmertemp.; die S. färbt sich dabei gelb. Durch Erhitzen wird die Lsg. beschleunigt; die Fl. wird gelbrot bis rotbraun, zuletzt dunkelbraunrot. Gleichzeitig entweichen weiße Dämpfe von  $SeO_2$ . Das Selenat wurde in kleinen, dunkelbraunroten, hygroskopischen Krystallen erhalten beim Abkühlen einer konz. Lsg. von Pd in einem Gemisch von  $HNO_3$  und Selensäure. Palladoselenat ist, im Gegensatz zu den Selenaten des Au und des Ag, ll. in W.;

l. in  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . Durch konz.  $\text{HCl}$  wird unter  $\text{Cl}$ -Entw.  $\text{Pd}$ -Chlorür und selenige S. gebildet.  $\text{PdSeO}_4$  ist ferner l. in  $\text{NH}_3$ , unl. in Alkalilaugen, A. u. Ä. Es zeigt Neigung zur Doppelsalzbildung; es wurden Doppelsalze mit  $\text{NH}_4$ -Sulfat u. -Selenat in kleinen Krystallen erhalten. D. von  $\text{PdSeO}_4 = 6,5$ ; an der Luft erhitzt, erweicht es bei Rotglut u. beginnt sich dann zu zersetzen; am Gebläse erhitzt, hinterläßt es metallisches  $\text{Pd}$ , bezw. ein Gemenge von  $\text{Pd}$  und  $\text{PdO}$ . In verd. wss. Lsgg. des Salzes lassen sich  $\text{Pd}$  u. Selensäure durch die bezüglichlichen Rkk. leicht nachweisen. — Die aus  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$  u.  $\text{Pd}$  bestehenden *Legierungen* sind vollständig l. in Selensäure; ein eventueller Gehalt an unedlen Metallen beeinträchtigt die Löslichkeit nicht. Diese *Legierungen* sind nur dann in Königswasser l., wenn der  $\text{Ag}$ -Gehalt nicht mehr als 15% beträgt; durch Anwendung von Selensäure ist es möglich, diese unl.  $\text{Ag}$ -,  $\text{Au}$ -,  $\text{Pd}$ -*Legierungen* in Lsg. zu bringen. *Pt-Ag-Legierungen* (auch solche mit hohem  $\text{Ag}$ -Gehalt) werden durch *Selensäure* nicht gel.; nur das  $\text{Ag}$  wird herausgelöst, wobei das  $\text{Pt}$  ungel. zurückbleibt. Die Selensäure verhält sich also hier ganz so wie konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Monatshefte f. Chemie 36. 289—97. 30/4.)  
SCHÖNFELD.

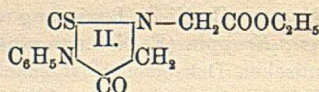
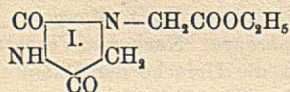
**K. R. Koch und C. Dannecker**, *Die Elastizität einiger Metalle und Legierungen bis zu Temperaturen, die ihrem Schmelzpunkt nahe liegen*. Zur Unters. der Metalle bei hohen Temp. muß der  $\text{O}_2$  der Luft ausgeschlossen werden; sie werden deshalb in einen evakuierten Messingkasten gebracht. Die Einleitung der Torsionsschwingungen, die zur Messung der Elastizität benutzt wurden, geschah von außen auf elektromagnetischem Wege. Dimensionsänderungen der Drähte während der Unters. konnten beobachtet werden. Die Drähte wurden elektrisch geheizt, wobei es allerdings nicht möglich war, sie auf konstante Temp. zu bringen. Der beobachtete Torsionsmodul ist daher ein Mittelwert für die verschiedenen auf dem Draht herrschenden Temp., aus dem rechnerisch der Wert desselben für eine bestimmte Temp. ermittelt werden muß. Hierzu ist eine Kenntnis der Temp.-Verteilung auf dem gesamten Drahte nötig, die mit Hilfe von 7 auf ihm angebrachten Thermolementen ermittelt wurde. So wurde der Torsionsmodul bestimmt für: *Al, Fe, Ni, Cu, Zn, Pd, Ag, Cd, Sn, Pt, Au, Pb* und für die *Legierungen Messing, Duranametall* (dem Messing ähnliche Komposition), *Tombac, Nickelin, Neusilber, Rheotan* ( $\text{Cu-Ni-Zn}$ -Legierung von geheim gehaltener Zus.), *Manganin, Phosphorbronze, Kruppin* ( $\text{Fe-Ni}$ -Legierung), *Aluminiumbronze*. Nach dem Verhalten des logarithmischen Dekrements ist anzunehmen, daß die Ursache der Dämpfung die innere Reibung ist. (Ann. der Physik [4] 47. 197—226. 1/6. [4/3.] Stuttgart. Physikal. Inst. d. Techn. Hochschule.)  
BYK.

## Organische Chemie.

**André Brochet und Maurice Bauer**, *Katalytische Hydrierung von Verbindungen mit Äthylenbindung unter dem Einfluß gewöhnlicher Metalle bei mäßiger Temperatur und unter mäßigem Druck*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 50 bis 55. 5/2. — C. 1914. II. 695.)  
DÜSTERBEHN.

**R. M. Isham und C. E. Vail**, *Die Oxydation des Äthers*. Ätherdämpfe werden zu einem Gemisch von Aldehyd und Essigsäure oxydiert, beim Erhitzen mit Luft oder  $\text{O}$ . Die Oxydation beginnt bei  $110^\circ$  und verläuft sehr schnell bei  $160^\circ$ . Chromsäureanhydrid löst sich nicht ohne Veränderung in reinem Ä. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 902—6. April. [5/2.] Fort Collins. Chem. Lab. of the Colorado Agricult. Col.)  
STEINHORST.

J. B. Bailey und D. F. Snyder, *Eine neue Synthese des Iminoacetonitrils und seine Umwandlung in Hydrazinodiessigsäure*. Iminoacetonitril,  $C_4H_5N_3$ . Zur B. werden 100 ccm absol. HCN, die 10 Tropfen konz. HCl enthalten, in 100 g *Methylenaminoacetonitril* gegossen. Nach 24 Stdn. ist die Rk. durch Stehen bei Zimmer-temp. beendet, u. es beginnt die Auskrystallisation langer Prismen. Nach 48 Stdn. wird unter  $50^\circ$  HCN abdestilliert. Aus Essigäther und Bzl. wird umkrystallisiert. Aus PAe. lange, haarartige Nadeln, F.  $75^\circ$ . — Nitrat,  $C_4H_5O_3N_4$ , herstellbar durch Lsg. des Nitrils in konz.  $HNO_3$ . Aus A. + Ä. sehr lange dünne Nadeln vom F.  $134-135^\circ$ . In W. tritt Hydrolyse ein. — Nitrosiminoacetonitril,  $C_4H_4ON_4 = NON(CH_2CN)_2$ . B. aus 1 g Iminoacetonitril, 10,5 g n.  $H_2SO_4$  und 0,75 g  $NaNO_2$ . Aus Eg. + PAe. oder aus Bzl. schlanke, hellgelbe Prismen, F.  $38^\circ$ . Vers., die Verb. mit Natriumamalgam zum Hydrazinodiacetonitril zu reduzieren, sind fehlgeschlagen. — Benzoyliminoacetonitril,  $C_{11}H_9ON_3 = C_6H_5CON(CH_2CN)_2$ . B. durch Erwärmen des Iminoacetonitrils mit 1 Mol. Benzoylchlorid in Bzl. Ll. in A., Chlf., Essigäther und W., swl. in Ä. und Bzl. Aus A. diamantartige Prismen, F. 131 bis  $132^\circ$  (ohne Zers.). — Äthylhydantoino-1-acetat,  $C_7H_{10}O_4N_2 = I$ . B. durch Einfügen von 2 g KCNO in eine Lsg. von 2 g Iminoacetonitril in 20 ccm Eg. bei  $16^\circ$ . Der durch Einengen im Vakuum erhaltene Rückstand wird durch Kochen mit 20 ccm konz. HCl verseift u. die gebildete S. esterifiziert. Aus A. und Bzl. umkrystallisiert. Identisch mit der von JONGKEES (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 287; C. 1908. II. 1997) beschriebenen Verb. Die gleiche Verb. resultiert aus Natriumäthylat und Methylureidodiacetat in A. (siehe nachstehendes Referat). — Äthyl-3-phenyl-2-thiohydantoino-1-acetat,  $C_{15}H_{14}O_3N_2S = II$ . Zur B. läßt man 2 g Iminoacetonitril 48 Stdn. mit 2 Mol. 2-n. NaOH stehen und kocht dann bis zum Aufhören der  $NH_3$ -Entw. Die Hälfte des Alkalis wird mit HCl neutralisiert, nach dem Einengen wird mit 2,8 g Phenylsenföl in 20 ccm absol. A. 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die zur Trockene eingedampfte Lsg. wird esterifiziert. Aus A. lange, dünne Prismen mit dachartigen Endflächen vom F.  $134^\circ$  (ohne Zers.) Swl. in W., l. mit Ausnahme von PAe. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Äthyl-3-methyl-2-thiohydantoino-1-acetat,  $C_8H_{12}O_3N_2S$ . B. analog der vorstehenden Verb. mit Methylsenföl. Aus PAe. schlanke Nadeln vom F.  $62^\circ$ . Ll. in allen organischen Lösungsmitteln.



*Hydrazinodiessigsäure*,  $C_4H_8O_4N_2$ . B. durch Reduktion von Methylnitrosiminoacetat (vgl. JONGKEES, l. c.) mit Natriumamalgam 3,5 g Diacetat in 29 ccm 50%ig. A. werden mit 50 g 5° Amalgam bei  $10^\circ$  behandelt. Nach Zusatz von 10 ccm W. wird vom Hg abgegossen und wenige Minuten gekocht. Durch Ansäuern mit HCl wird die gebildete S. ausgefällt. Die S. ist identisch mit der Verb., die aus Hydrazinhydrat u. Monochloressigsäure erhalten ist (vgl. BAILEY, READ, Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1747; C. 1914. II. 979). (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 935 bis 942. März. [8/2.] Austin. Texas. Chem. Lab. of the Univ. of Texas.) STEINHORST.

J. B. Bailey und D. F. Snyder, *Über die Nitrosoderivate der Semicarbazinodiessigsäureester*. In Fortsetzung der von BAILEY u. READ (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1747; C. 1914. II. 978) angestellten Verss. ist eine Reihe von neuen Derivaten der Ester der Semicarbazinodiessigsäure beschrieben. Methylnitrososemicarbazinodiacetat,  $C_7H_{12}O_6N_4 = NH_2CON(NO)N(CH_2COOCH_3)_2$ . Zur B. löst man Methylsemicarbazinodiacetat in der fünffachen Menge W. und versetzt mit einer

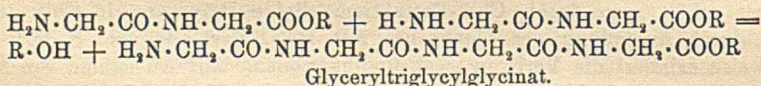
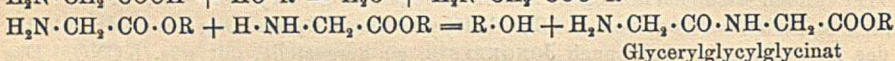
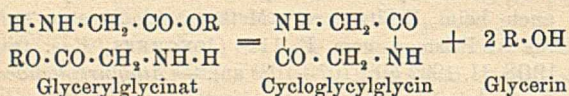
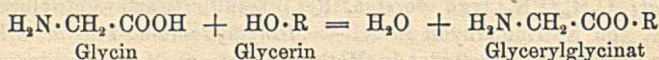
konz. Lsg. von 1 Mol.  $\text{NaNO}_2$ , zu dem abgekühlten Gemisch wird 1 Mol. 3-n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Schütteln gegeben. Aus Essigäther charakteristische tetragonale Prismen von tiefgelber Farbe vom F.  $67\frac{1}{2}^\circ$ . Ll. in A., Chlf. und Bzl. — *Äthylnitrososemicarbazinodiacetat*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4$ . B. Analog der Methylverb., nur wird im gleichen Volumen W. gelöst. Eine äth. Lsg. der Verb. gelöst bei  $27^\circ$ , scheidet bei  $5^\circ$  bereits die gesamte gelöste Substanz aus. — *Methylureidodiacetat*,  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2$ . B. aus Methylnitrososemicarbazinodiacetat beim Stehen an der Luft über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Reaktionsmasse wird mit Chlf. gewaschen und der Rückstand aus A. kristallisiert. Wl. in Ä. und Bzl., sonst mit Ausnahme von PAe. in allen organischen Lösungsmitteln ll. Aus A. Prismen mit dachartigen Endflächen, F.  $145^\circ$  unter B. von A. u. Methylhydantoino-1-acetat. Die gleiche Verb. resultiert bei der Einw. von KCNO auf das Hydrochlorid des Methyliminodiacetats in konz. wss. Lsg. — *Äthylhydantoino-1-acetat*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$  (vgl. vorsteh. Ref.) resultiert aus Methylureidodiacetat durch Einw. von Natriumäthylat in A. — *Methylhydantoino-1-acetat*,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$ . B. durch Einw. von Natriummethylat in Methylalkohol auf Methylureidodiacetat. Die Verb. resultiert auch beim Erhitzen von Methylureidodiacetat auf  $170^\circ$ , solange A. entweicht. Aus A. Prismen vom F.  $114^\circ$  (JONGKEES, Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 287; C. 1908. II. 1997 gibt  $107-108^\circ$  an). — *Äthylureidodiacetat*,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2$ . B. Durch Zers. von Äthylnitrososemicarbazinodiacetat. Aus dem sich bildenden Teer bilden sich nach langem Stehen unregelmäßige Krystalle vom F.  $80^\circ$ . Die gleiche Verb. allerdings vom F.  $76^\circ$  erhält man durch Behandlung des Hydrochlorids des Äthyliminodiacetats, nach JONGKEES (l. c.) hergestellt, mit wss. KCNO. Das Diacetat erhält man durch Chlf.-Extraktion. Beide Präparate, in Chlf. gel., ergeben durch Ausfällung des Gemisches mit PAe. Krystalle vom F.  $80^\circ$ . Möglicherweise existiert die Verb. in zwei Modifikationen. Mit Ausnahme von Ä. und PAe. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ll. Die Verb. bildet Prismen mit dachförmigen Endflächen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 942—46. März. [8/2.] Austin. Texas. Chem. Lab. of the Univ. of Texas.) STEINHORST.

L. C. Maillard, *Synthese von Polypeptiden durch Einwirkung von Glycerin auf Glykokoll; dynamische Untersuchung.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [9] 1. 519; C. 1914. II. 466.) I. Verlauf der peptidogenen Rk. Es wurden je 10 g Glycerin von  $30^\circ$  Bé. zusammen mit 10 ccm einer 20%ig. wss. Glykokollsg. langsam auf  $175^\circ$  erhitzt u. mehr oder weniger lange auf dieser Temp. erhalten. Die Unters. der einzelnen Proben ergab folgendes. Die Kondensation des Glykokolls verläuft neben- u. unabhängig voneinander in zwei Richtungen, die in quantitativer Beziehung voneinander verschieden sind. Diese beiden Richtungen besitzen vielleicht eine gemeinsame Vorstufe, nämlich die B. von Glycylglycin, jedoch ließ sich die Ggw. dieser Verb. nicht nachweisen. Wahrscheinlicher ist es, daß diese Vorstufe in der B. eines Glykokollglycerinesters (s. u.) besteht. Die erste der beiden Richtungen umfaßt die reichliche B. von *Cycloglycylglycin* (2,5-Diacipiperazin), sodann die B. einer braunen, N-haltigen Substanz auf Kosten dieses Cycloglycylglycins (vermutlich durch Wasserabspaltung). Die zweite Richtung umfaßt die B. des *Triglycylglycins*, sodann die Anhydrierung des letzteren zum unl. *Polyglycyanhydrid* (*Cycloheptaglycylglycin*?).

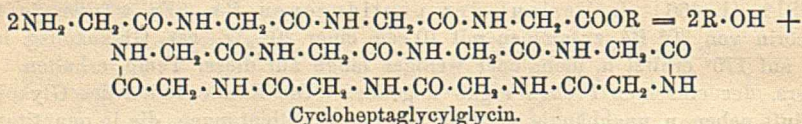
II. Einfluß der Glycerinmenge. Es wurden 12, 10, 8, 6, 4, 2 und 1 g Glycerin mit je 10 ccm der 20%ig. Glykokollsg. und so viel W. gemischt, daß das Gesamtvolumen 30 ccm betrug. Die 7 Kölbchen wurden sodann 9 Stdn. auf  $175^\circ$  erhitzt. Es ergab sich, daß die besten Bedingungen zur Darst. von Cycloglycylglycin ein Verhältnis von 4 Tln. Glycerin auf 1 Tl. Glykokoll sind; letzteres verschwindet hierbei völlig aus der Reaktionsfl., ohne daß andererseits der Verlust an Cycloglycylglycin durch Verflüchtigung oder durch das Waschen mit A. 25% übersteigt.

Die Ausbeute an reinem Cycloglycylglycin übersteigt 50% u. läßt sich leicht durch gewisse Vorsichtsmaßregeln weiter erhöhen. Das amorphe Polyglycylanhydrid bildet sich hier nur in sehr geringer Menge, die leicht durch Filtration zu beseitigen ist. Durch eine geringere Glycerinmenge wird die Anhydrierung (B. von unl. Polyglycylanhydrid) begünstigt.

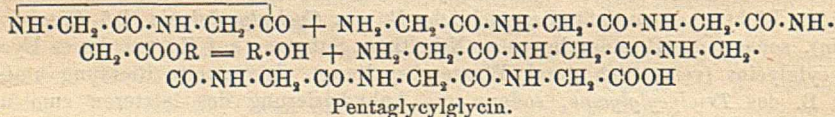
III. Wahrscheinlicher Mechanismus der Synthese der Polypeptide durch das Glycerin. Vf. glaubt, daß die erste Phase der Synthese der Polypeptide eine Esterifizierung der  $\alpha$ -Aminosäuren durch das Glycerin ist. Diese Glycerinester dürften indessen wie die von CURTIUS untersuchten Methyl- und Äthylester sehr unbeständig sein u. sich wieder in ihre Komponenten zers., wobei sich die Aminosäurereste kondensieren. Die B. des Cycloglycylglycins und Triglycylglycins wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



Die — mindestens vorübergehende — Ggw. eines Glycerids des Triglycylglycins würde einerseits die nur allmähliche Abscheidung des Triglycylglycins (aus der Reaktionsmasse) durch überschüssigen A., andererseits die spätere B. des *Cyclopolyglycylglycins* (hornartigen Anhydrids), welches so als das *Cycloheptaglycylglycin* aufgefaßt werden könnte, erklären:



Die Schwierigkeit der Entfernung der letzten Glycerinmengen aus denjenigen Reaktionsmassen, welche *Pentaglycylglycin* enthalten, steht vielleicht mit folgender Bildungsgleichung in Zusammenhang:



Ferner dürfte die Ggw. größerer Mengen von Glycerin die B. eines Monoglycerids des Glykokolls und damit die B. des Cycloglycylglycins begünstigen, während die Ggw. geringerer Glycerinmengen die B. eines Diglycerids des Glykokolls und damit die B. des Triglycylglycins erleichtert.

IV. Biologische Bedeutung der neuen peptidogenen Synthese. Vf. erörtert die Vorzüge seiner Synthese aus Glycerin und Glykokoll (mit Hilfe der unbeständigen Glyceride der  $\alpha$ -Aminosäure) gegenüber der komplizierteren Syn-

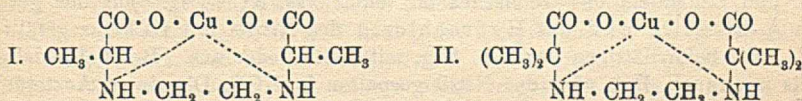


thesen von E. FISCHER und die Bedeutung seiner Synthese und diejenige des Glycerins für die Biologie. (Ann. Chim. et Phys. [9] 2. 210—68. Sept. 1914.) DÜSTERBEHN.

Ch. Tanret, *Über die Vielheit der Stärke.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1914. II. 51; 1915. I. 1056.) Nachzutragen ist folgendes: Das *Amylopektin* löst sich langsam in mehreren Hundert Tln. sd. W., rascher aber und in weniger W. im Rohr bei 130°. Die Ungleichmäßigkeit, mit welcher das aus den verschiedenen Stärkearten stammende Amylopektin sich der Auflösung in W. widersetzt, scheint auf eine Vielheit auch dieses Stärkebestandteiles hinzudeuten. Die Stärke behält in k. W. ihre Form, während sie in genügend hoch erhitztem W. verkleistert. Dagegen verkleistert das isolierte Amylopektin in k. W. Die Verkleisterung der Stärke vollzieht sich demnach in dem Augenblick, wo die Amylose in Lsg. geht, und das Amylopektin frei wird. Der Kleister ist also in der Hitze eine Lsg. von Amylosen, verdickt durch Amylopektin; beim Erkalten scheiden sich indessen die Amylosen ab, die mit der Zeit unl. werden, so daß der Kleister zu dieser Zeit ein Gemisch von Amylopektin mit in W. suspendierten, mehr oder weniger kondensierten Amylosen ist. Die Häutchen, welche sich beim Verdampfen von Stärkelsgg. bilden, bestehen lediglich aus stark kondensierter Amylose. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 83—97. 20/2.) DÜSTERBEHN.

André Brochet und André Cabaret, *Katalytische Hydrierung von Verbindungen mit Äthylenbindung unter dem Einfluß gewöhnlicher Metalle bei mäßiger Temperatur und unter mäßigem Druck.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1915. I. 1062.) Nachzutragen ist folgendes: *Senföl* ließ sich weder für sich, noch in alkoh. Lsg. durch H in Ggw. von Ni bei gewöhnlichem Druck hydrieren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 55—59. 5/2. École de Phys. et de Chim. industr.) DÜSTERB.

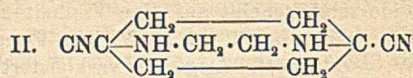
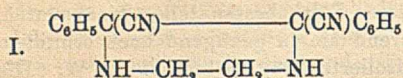
N. Schlesinger, *Über vielgliedrige Ringe in den Kupfersalzen der Bisimino-säuren.* (Vgl. folgendes Ref.) Dem *Cu-Salz der Äthylen-bis- $\alpha$ -iminopropionsäure* u. dem *Cu-Salz der Äthylenbis- $\alpha$ -iminoisobuttersäure* kommen auf Grund der Bestst. der Mol.-Geww. und der elektrischen Leitfähigkeit die Formeln I. und II. zu.



(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1575—79. 15/12. 1914. Techn. Hochschule Petrograd.) SCHÖNFELD.

N. Schlesinger, *Über Äthylenbis- $\alpha$ -aminosäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Bisimino-säuren der allgemeinen Formel  $\text{RR}_1\text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{COOH})\text{RR}_1$  können dargestellt werden durch Verseifung der entsprechenden Nitrile. Die zweite Methode, Einw. von Äthylenbromid auf Aminosäureester, ist unbequem. Die Nitrile der Bisiminosäuren wurden nach der Methode von ZELINSKI u. STADNIKOW dargestellt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1732; C. 1906. II. 41). Die Verseifung der Nitrile mit HCl führte nicht zum Ziele; statt der Verseifung findet eine Spaltung der Nitrile in die Ausgangsprodd. (HCN, Keton, bezw. Aldehyd und Diamin) statt. Die Verseifung verläuft jedoch glatt bei Verwendung von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Äthylenbisiminosäuren sind unl. in W., A. und in allen neutralen Lösungsmitteln; sie werden beim Neutralisieren der sauren oder alkal. Lsgg. quantitativ gefällt; farblose Pulver; sie halten ähnlich den Kolloiden Beimengungen hartnäckig zurück. Diese Eigenschaften der Bisiminosäuren stehen im Zusammenhang mit der räum-

lichen Lage der Carboxyl- u. Iminogruppen. Die Cu-Salze der Äthylenbisimino-säuren erhält man durch Kochen der Iminosäuren mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in Ggw. von W.; sie sind zum größten Teil wl. in W., unl. in absol. A., hell- bis tiefblau gefärbt u. stellen typische *innere Komplexsalze* dar. Ni- u. Co-Salze konnten nicht erhalten werden. — Die Ester der Äthylenbisiminosäuren sind sehr beständig, selbst gegen kurzes Erhitzen; manche lassen sich sogar bei Atmosphärendruck unter geringer Zers. destillieren. Die Verseifung erfolgt durch längeres Kochen mit W., besser mit SS.



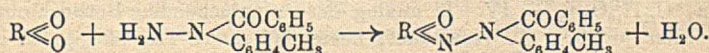
Experimentelles. *Nitril der Äthylenbis- $\alpha$ -iminoisobuttersäure*,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NHC}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$ , aus Äthylendiaminchlorhydrat, KCN, W. + Aceton und Extraktion des Reaktionsprod. mit Ä. Beim Durchleiten von trockenem HCl-Gas in die äth. Lsg. fällt das Hydrochlorid aus; weißes, kristallinisches Pulver, F. 93–94° unter Zers.; ll. in W., unl. in Ä. Sulfat, aus der äth. Lsg. des Nitrils mit  $\frac{1}{1}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; unl. in W. und Methylalkohol. Das freie Nitril resultiert beim Verdunsten der äth. Lsg.; farblose Platten, l. in W., A., Ä.; F. 55–56°. — Chlorhydrat der *Äthylenbis- $\alpha$ -iminoisobuttersäure*,  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})\text{NH} \cdot \text{CH}_2]_2$ , aus dem Nitril mit rauchender HCl; glänzende Nadeln; swl. in W. und A., schm. nicht bei 245°. Die *freie S.* erhält man durch Kochen des Äthylesters mit W.; farbloses Pulver; schm. nicht bei 245°; unl. in W., A. etc., l. in Alkalien und SS. — *Cu-Salz*: blau, ll. in W., unl. in A.; ist kein Elektrolyt (vgl. vorst. Ref.). — *Methylester* (Hydrochlorid, l. in W.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , weniger gut l. in A.), Krystalle, F. 39–40°, Kp.<sub>25</sub> 170°; wird bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck nur teilweise zers.; riecht schwach nach Aminen. — *Äthylester*, Öl von eigentümlichem Geruch, Kp.<sub>15</sub> 171–172°; wl. in W., ll. in Ä., verändert sich nicht beim Aufbewahren, gibt ein kristallisiertes Hydrochlorid;  $D_{20}^{20}$  0,9934,  $n_D^{20} = 1,4432$ ; Mol.-Refr., ber. 77,68, gef. 77,66. — *Nitril der Äthylenbis- $\alpha$ -iminopropionsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN})\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$ , erhalten durch Vermischen von Äthylendiaminchlorhydrat u. W. mit Acetaldehyd in Ä. und Behandeln des Gemisches mit einer wss. KCN-Lsg.; aus den getrockneten Ä.-Extrakten wird das Hydrochlorid des Nitrils mit HCl-Gas gefällt; ll. in W., fällt beim Sättigen der wss. Lsg. mit HCl wieder aus. Bei Behandeln des Nitrils mit rauch. HCl wird das Nitril gespalten in HCN, Diamin u. Acetaldehyd. — *Äthylenbis- $\alpha$ -iminopropionsäure*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_3$ , erhalten durch Eintragen des Nitrilhydrochlorids in ein Gemisch von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und rauch. HCl unter Kühlung und Umschütteln; nach Verdünnung mit W. wird die S. durch vorsichtiges Neutralisieren gefällt; zwecks Reinigung wurde die S. in das sll. Hydrochlorid übergeführt; farblose Nadeln; zers. sich bei ca. 214°. Die *freie S.* ist unl. in neutralen Mitteln, sll. in SS. und Alkalilaugen, F. ca. 262° unter Zers. — *Cu-Salz*, blau, zll. in W., unl. in  $\text{CH}_3\text{OH}$ . — *Äthylester*, farblose, bewegliche Fl. von schwachem Geruch, ll. in Ä., unl. in W., Kp.<sub>14</sub> 170°,  $D_{20}^{20} = 1,0297$ ,  $n_D^{20} = 1,4483$ , Mol.-Refr. 67,68 (ber. 68,46).

*Nitril der Äthylenbis- $\alpha$ -iminooctylsäure*,  $[\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{CN})\text{NHCH}_2]_2$ . Darst. analog aus Äthylendiaminchlorhydrat, KCN in 50%ig. A. u. Önanthol. Beim Behandeln des Nitrils mit HCl bildete sich das *Amid der Äthylenbis- $\alpha$ -iminooctylsäure (Chlorhydrat)*; das freie Amid entsteht beim Neutralisieren der wss.-alkoh. Lsg. des Chlorhydrats; unl. in W., l. in absol. A., F. 175,6–176,6° unter Zers. u. Rotfärbung. Das Chlorhydrat der *Äthylenbis- $\alpha$ -iminooctylsäure*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , bildet sich beim Kochen der Lsg. des Nitrils mit einem Gemisch von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + HCl, Lösen in Lauge, Fälln der S. durch Neutralisieren, Umkristallisieren aus einer

Lsg. von rauch. HCl in  $\text{CH}_3$ . Die freie S. wurde erhalten durch Neutralisieren des Chlorhydrats mit einer Sodalsg., unl. in neutralen Mitteln, ll. in alkal. Mitteln. — Nitril der Äthylenbis- $\alpha$ -iminophenyllessigsäure,  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot]_2$ , B. aus Äthylendiaminchlorhydrat, KCN,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und Benzaldehyd; farblos, unl. in W., verd. SS., A., Ä.; ll. in Bzl.; F. 148—154° unter Zers. Bei Behandlung des Nitrils mit verd. SS. findet Spaltung des Nitrils in die Ausgangsprodd. statt. — Äthylenbis- $\alpha$ -iminophenyllessigsäure, wird bei 250° nicht merklich verändert; ll. in Soda, swl. in verd. SS. — Chlorhydrat, glänzende Nadeln, swl., wird beim Kochen mit W. hydrolytisch gespalten. — Cu-Salz, hellblau, wl. in W., unl. in A. — Methylester, strohgelbes, zähflüssiges Öl, unl. in W., ll. in Ä., kann nicht unzers. destilliert werden;  $D_{20}^{20}$  1,1501,  $n_D^{20}$  = 1,5448, Mol.-Refr. 97,88 (ber. 98,12). — Äthylester, Öl,  $D_{20}^{20}$  1,1091,  $n_D^{20}$  = 1,5320, Mol.-Refr. 107,34 (ber. 107,34). Chlorhydrat: ll. in W., farbloses Krystallpulver. — Äthylenbis- $\alpha$ -iminophenylpropionsäurenitril, Darst. analog aus Äthylendiaminchlorhydrat, KCN u. Acetophenon in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; Tafelchen, unl. in W. u. A., l. in Ä. u. Bzl., F. 108—109° unter Zers. — Äthylenbis- $\alpha$ -iminophenylpropionsäure,  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot]_2$ , erhalten durch Eintragen des Nitrils in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. darauffolgende Zugabe von rauch. HCl unter Kühlung; zwecks Reinigung wird die S. in das Hydrochlorid (unl. in W., A., Aceton, l. in HCl und  $\text{CH}_3\text{OH}$ , fällt beim Verdünnen der sauren Lsgg. wieder aus) übergeführt. Die S. bildet ein farbloses Pulver. — Cu-Salz, wl. in W., kornblumenblau, sehr beständig; reine  $\text{HNO}_3$  wirkt wenig ein. Ester konnten nicht erhalten werden. — Äthylenbis- $\alpha$ -imino- $\alpha$ , $\alpha$ -diphenyllessigsäure. Das Nitril,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CN})\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot]_2$ , entsteht beim Behandeln von Äthylendiamin mit KCN in W. und Benzophenon in  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; F. 158—163° unter Zers. — Nitril der Piperazin-2,3-diphenyl-2,3-dicarbonssäure (I), Darst. analog aus Äthylendiaminchlorhydrat, KCN u. Benzil; Krystalle, F. 123° unter Zers., l. in h.  $\text{CH}_3\text{OH}$  und A. unter Zers. Aus der alkoh. Lsg. krystallisiert manchmal eine Verb. vom F. 248—249°, deren Formel einer Verb. des Nitrils mit 1 Mol. A. entspricht. Eine analoge Verb. wurde aus der methylalkoh. Lsg. erhalten. — Chlorhydrat der Piperazin-2,3-diphenyl-2,3-dicarbonssäure, aus dem Nitril mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Fälln. der S. durch Neutralisieren und Lösen in HCl; Nadeln, swl. in verd. SS., unl. in W. Die freie S. wurde nicht in reinem Zustande erhalten. — Cu-Salz, blau, swl. in h. W., unl. in A., wird beim Kochen der wss. Lsg. zers. — Nitril  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4$  (II), B analog aus Äthylendiamin, 1,4-Cyclohexandion in W. u. KCN; zers. sich bei ca. 110°, weißer Nd., unl. in W.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , Bzl., Ä., verd. HCl. Die entsprechende S. konnte nicht dargestellt werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1579—97. 15/12. 1914. Techn. Hochschule. Petrograd.)

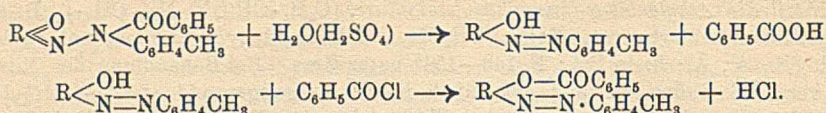
SCHÖNFELD.

William Mc Pherson und George Weatherworth Stratton, Ein Beitrag zum Studium der Konstitution der Oxyazoverbindungen. Die Einwirkung von unsymmetrischem Benzoylparatolyhydrizin auf Benzochinon und dessen Homologe. Durch NEF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 2418) u. MC PHERSON (Amer Chem. Journ. 22. 364; 25. 485; C. 1900. I. 30; 1901. II. 278) ist festgestellt, daß  $\alpha$ -Benzoylphenylhydrizin mit p-Chinonen die entsprechenden Chinonhydrazone ergibt. Die erhaltenen Hydrazone waren nicht identisch, sondern isomer mit den Benzoylderivaten der entsprechenden Oxyazoverbb. In der vorliegenden Arbeit ist die Einw. von unsymmetrischem Benzoyl-p-tolyhydrizin auf p-Chinone untersucht. Hydrazone werden laut nachstehender Formulierung gebildet:

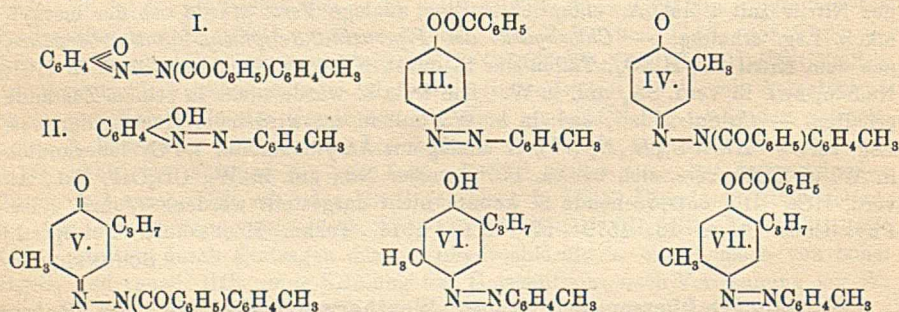


Durch Verseifen erhält man aus den Benzoylhydrazonen Oxyazoverbb., die

durch Benzoylieren Derivate ergeben, die mit den ursprünglichen Benzoylhydrazonen isomer sind:



Experimenteller Teil. *p*-Tolylhydrazon. 18 g *p*-Toluidin werden mit 150 ccm W. und 30 ccm HCl (D. 1,2) bis zur Lsg. verrührt, bei 5° wird durch Zusatz von 12 g NaNO<sub>2</sub> diazotiert. Zu der resultierenden Lsg. gibt man langsam unter Rühren 120 g Zinnchlorür in 100 ccm konz. HCl. Das erhaltene Hydrochlorid resultiert in Form einer dicken, weißen M. Die freie Verb. erhält man aus Ä. in Form einer weißen M. — Durch Kochen in Eg. resultiert  $\beta$ -Acetyl-*p*-tolylhydrazin, C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NHNHCOCH<sub>3</sub>. Aus Ä., F. 130°. — Durch Benzoylieren mit Benzoylchlorid in Bzl. resultiert  $\alpha$ -Benzoyl- $\beta$ -acetyl-*p*-tolylhydrazin, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NHCOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. 25 g der Acetylverb. werden in 250 ccm Bzl. gelöst und mit der theoretischen Menge Benzoylchlorid bis zum Aufhören der HCl-Entw. unter Rückfluß gekocht. Swl. in Lg., l. in Ä., A. und Chlf., sl. in Bzl. Aus Bzl. oder Bzl.-Lg. kompakte Nadeln vom F. 135°. — Durch Verseifen resultiert  $\alpha$ -Benzoyl-*p*-tolylhydrazin, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)NH<sub>2</sub>. 25 g der vorstehenden Verb. werden in 150 ccm W. unter Verwendung von wenig A. gelöst u. mit 25 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verseift, bis der Geruch nach Äthylbenzoat sich bemerkbar macht. Das erhaltene Sulfat stellt eine feste, weiße M. dar. Die freie Verb. wird zunächst als Öl erhalten, durch Lg.-Extraktion und langsame Verdunstung des Lg. erhält man ein Öl, welches nach einigen Tagen erstarrt. Durch Waschen mit Ä. werden die erhaltenen Krystalle gereinigt. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ll., F. 68—70°. Das Hydrochlorid stellt eine rötlichweiße M. dar.



Benzochinon- $\alpha$ -benzoyl-*p*-tolylhydrazin, C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = I. B. aus 1 g Benzochinon in 200—250 ccm A. u. W. bis 600 ccm Gesamtvolumen und 4 g  $\alpha$ -Benzoyl-*p*-tolylhydrazinsulfat in 600 ccm verd. A., der in der Stärke, dem zur Lsg. des Chinons verwendeten, entspricht. Nach 24 Stdn. ist die Rk. beendet. Aus Bzl. + Lg. und dann aus Lg. feine, gelbe Krystalle vom F. 141°, ll. in Ä., A., Bzl. u. Chlf., wl. in Lg. — Durch Verseifen mit h., alkoh. KOH oder konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man *p*-Toluolazophenol (II). Orangegelae Krystalle vom F. 152°. — Benzoat, nach SCHOTTENBAUMANN erhalten (Formel III.). F. 159°, rötlichgelbe Nadeln. Das Benzoat ist isomer mit Benzochinon- $\alpha$ -benzoyl-*p*-tolylhydrazin. — Toluochinon- $\alpha$ -benzoyl-*p*-tolylhydrazin, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = IV. B. analog der entsprechenden Benzochinonverb. zur Lsg. werden je 700 g A. verwendet, bestehend aus 3 Tln. 95%ig. A. und 1 Teil W.. Aus Lg. u. Bzl.-Lg. Kleine, gelbe Krystalle vom F. 178°; swl. in verd. A. Durch Verseifen resultiert Toluolazo-*o*-kresol, orangegelbe Nadeln vom F. 135°. Das

*Benzoat des Toluolazo-o-kresols* resultiert aus Lg. in Form orangegelber Krystallbüschel vom F. 165°. Das Benzoat ist isomer mit Toluchinon- $\alpha$ -benzoyl-p-tolyldiazhydraton. — *Thymochinon- $\alpha$ -benzoyl-p-tolyldiazhydratin*,  $C_{24}H_{24}O_2N_2$  = V. B. analog der Benzochinonverb. Lichtgelblichgrüne Krystalle vom F. 125°. — Durch Verseifen resultiert *p-Toluolazothymol*,  $C_{17}H_{20}ON_2$  = VI. Aus Lg. gelbe Krystalle vom F. 117°. Identisch mit der Verb., die resultiert aus Diazotoluolchlorid u. Thymol in alkal. Lsg. Das entstandene Gemisch von o- und p-Toluolazothymol wird mit NaOH behandelt, wodurch nur die p-Verb. in Lsg. geht. — Durch Benzoylieren erhält man das dem Thymochinon- $\alpha$ -benzoyl-p-tolyldiazhydratin isomere *Benzoat* der Konstitution VII. vom F. 127° in Form kurzer, roter, nadelartiger Krystalle. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 906—15. April. [6/3.] Columbus, Ohio. Ohio State Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

**Franz von Hemmelmayr**, *Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Abspaltung von Kohlendioxyd aus Dioxybenzoesäuren*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 34. 365; C. 1913. I. 1679.) Der Vf. untersuchte den Einfluß des Lösungsmittels, bezw. gewisser Zusätze zu demselben auf die  $CO_2$ -Abspaltung aus  $\beta$ -Resorcyssäure (2,4-Dioxybenzoesäure). Die S. wurde mit 50 cem Lösungsmittel gekocht, das entweichende  $CO_2$  wurde über Natronkalkröhren geleitet u. gewogen. Nach einstündigem Kochen waren folgende Mengen der  $\beta$ -Resorcyssäure zers.: in W. 45%; in  $\frac{1}{10}$ -n. HCl 48%; in  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_2SO_4$  44%; in  $\frac{1}{10}$ -n.  $H_3PO_4$  46%; in n. HCl 84%; in n.  $H_2SO_4$  73%; in n.  $H_3PO_4$  58%; in n. Oxalsäure 56%; in W. + 10 g NaCl 80%; in W. + 3 g NaCl 60%; in W. + 3 g  $K_2SO_4$  49%; in W. + 3 g  $H_3BO_3$  37%; in W. + 4 g Pyrogallol 48%; in W. + 4 g Brenzcatechin 44%; in W. + 4 g Resorcin 45%; in W. + 4 g Hydrochinon 44%; in W. + 4 g Salicylsäure 41%; in W. + 4 g m-Oxybenzoesäure 40%; in W. + 4 g p-Oxybenzoesäure 37%; in 25 W. + 25 g Glycerin 44%; in Phenol 71%. Bei steigender Temp. vergrößert sich die Menge der abgespaltenen  $CO_2$ ; der Einfluß der Temp. ist jedoch wesentlich geringer, als der des Lösungsmittels. Zusätze von Salzen haben einen sehr großen Einfluß auf die  $CO_2$ -Abspaltung. Beim gleichen Salze wächst die Wrkg. annähernd proportional mit dem Salzgehalt. SS. fördern die  $CO_2$ -Abspaltung um so mehr, je stärker elektrolytisch dissoziiert die SS. sind. Basen wirken der Zers. sehr entgegen; nur das  $NH_4$ -Salz macht eine Ausnahme. Als Ursache der zersetzungsfördernden Kraft der SS. nimmt Vf. an, daß diese der B. von  $\beta$ -Resorcyssäureionen entgegenwirken, und daß ausschließlich die undissoziierte S. zur  $CO_2$ -Abspaltung befähigt ist. (Monatshefte f. Chemie 36. 299—302. 30/4. Chem. Lab. der Landesoberrealschule. Graz.)

SCHÖNFELD.

**Hermann Emde**, *Chinasäure*. Vf. erörtert die Konstitution der Chinasäure und entwickelt im Anschluß hieran seinen Arbeitsplan zum Nachweis der Ggw. oder Abwesenheit eines  $\alpha$ -Hydroxyls in dem Mol. der S. (Apoth.-Ztg. 30. 247. 8/5.)

DÜSTERBEHN.

**Marcel Le Brazidec**, *Untersuchungen der Jodhydrine des Phenyl-1-cyclohexens-1 und Phenyl-1-methyl-4-cyclohexens-1; molekulare Umlagerung durch Wanderung der Phenylgruppe*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1915. I. 1202.) Nachzutragen ist folgendes: Die Darst. des Phenylcyclohexens durch Dehydratation des Phenyl-1-cyclohexanols-1 läßt sich sehr leicht durch Erhitzen des Carbinols mit wasserfreier Oxalsäure am Rückflußkühler bewirken.  $Kp_{20}$  133°. — Das aus diesem KW-stoff, Jod und gelbem HgO in Ggw. von wss. Ä. erhältliche Jodhydrin des Phenylcyclohexandiols-1,2 ist eine sirupöse, gelbliche, nicht unzers. sd. Flüssigkeit. Alkalien,  $NH_3$ , primäre u. sekundäre Amine verwandeln das Jodhydrin in das entsprechende Oxyd, während tertiäre Amine teils wie die Alkalien reagieren, teils wie

z. B. das Dimethylbenzylamin durch Anlagerung ein Cholin bilden. — *Phenyl-2-cyclohexanon-1*, F. 63°, verbindet sich nicht mit Na-Disulfit. — *Phenyl-2-cyclohexanol-1,1*, Kp.<sub>18</sub> 172°, geruchlos, bildet kein Semicarbazon, addiert kein Brom, reduziert aber KMnO<sub>4</sub>.

*Phenyl-1-methyl-4-cyclohexen-2*, Kp.<sub>15-16</sub> 132°, entsteht ebenfalls durch Dehydratation des entsprechenden Carbinols mittels wasserfreier Oxalsäure; bei der Oxydation mittels KMnO<sub>4</sub> liefert der KW-stoff  $\delta$ -Benzoyl- $\beta$ -methylvaleriansäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH(CH<sub>3</sub>)·CH<sub>2</sub>·COOH, F. 120°. — Das *Jodhydrin des Phenyl-1-methyl-4-cyclohexandiols-1,2* ist eine sirupöse, gelbliche, nicht unzers. sd. Fl. — *Phenyl-2-methyl-4-cyclohexanon-1*, F. 64°, verbindet sich nicht mit Na-Disulfit. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 97—109. 20/2. Hôpital Boucicaud. Lab. von TIFFENEAU.)

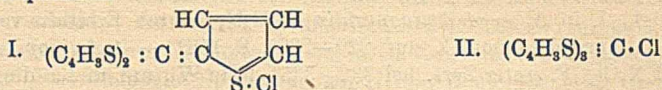
DÜSTERBEHN.

**J. Lindner**, *Das Convallarin*. (Vgl. REICHARD, Pharm. Zentralhalle 52. 183; C. 1911. I. 1451.) Dem *Convallarin* kommt nach WALZ (Neues Jahrb. für Pharm. 10. 145) die Formel C<sub>34</sub>H<sub>62</sub>O<sub>11</sub> zu. Es krystallisiert nach seinen Angaben in „geraden rektangulären Säulen“, ist l. in A., unl. in Ä. u. W. Die Verss. des Vfs., das *Convallarin* (MERCK) in krystallisierte Form überzuführen, sind fehlgeschlagen. Der Vf. versuchte, das *Convallarin* durch Fällung aus der alkoh. Lsg. mit W. u. Ä. zu reinigen. Die Verb. ist jedoch sehr stark hygroskopisch u. bildet wahrscheinlich ein schwer zersetzbares Hydrat. (Die von WALZ vorgenommene Trocknung bei 100° ist zu verwerfen.) Für das vermutliche *Hydrat des Convallarins* nimmt Vf. die Formel C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub> an. — Die Spaltung des *Convallarins* in *Convallaretin* u. Zucker wurde mit 2—10%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100° vorgenommen. Eine glatte Spaltung ist bei größeren Mengen nicht zu erzielen. Das *Convallaretin* ist wl. in W.; es kann von der zuckerhaltigen Fl. abfiltriert werden. Die zuckerhaltige Lsg. enthält geringe Mengen einer S., wahrscheinlich Lävulinsäure. Die Unters. des Zuckers ist noch nicht gelungen; wahrscheinlich liegt Glucose vor. Der Rückstand von der Zuckerlsg. ist nicht ganz l. in Ä. Im unl. Teil liegt wahrscheinlich ein Umwandlungsprod. des *Convallaretins* vor. Aus der äth. (oder alkoh.) Lsg. krystallisiert das *Convallaretin* in scharf abgegrenzten Wetzsteinformen (mkr.); bräunt sich bei 75—80°; schm. nicht bei 255°. Die Verb. liegt offenbar in Form eines *Hydrates* vor, von der Formel C<sub>19</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. Methoxyl-, Ketongruppen u. Doppelbindungen enthält das *Convallaretinmolekül* nicht. Es enthält 2 alkoh. Hydroxylgruppen. Das Diacetylderivat (amorph) ist sll. in A., Ä., Essigester u. Bzl.; weniger ll. in PAe. Das *Convallaretin* ist unl. in wss. Laugen. Die Einwrkg. von alkoh. Lauge auf das *Convallaretin* ließe auf das Vorhandensein einer Estergruppe (—CO·O·CH<sub>2</sub>—) schließen. Beim Behandeln der Verb. mit alkoh. Lauge und bei darauffolgendem Verd. mit W. bildet sich ein Nd.; dieser ist umso geringer, je länger u. je höher erwärmt wurde. Ein so gewonnener Nd. hatte die Zus. C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> = (C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Aus der Formel des *Convallaretins* folgt ferner die Ggw. eines Benzolringes. — Die Unterss. werden fortgesetzt. (Monatshefte f. Chemie 36. 257—67. 30/4. Chem. Lab. Univ. Czernowitz.)

SCHÖNFELD.

**A. Tschitschibabin** und **N. Gawrilow**, *Über Tri- $\alpha$ -thienylcarbinol*. Das durch Einw. von  $\alpha$ -Thienylmagnesiumjodid auf Di- $\alpha$ -thienylketon erhaltene Tri- $\alpha$ -thienylcarbinol ist sll. in verd. SS. mit intensiver orangebrauner Farbe; die Lsgg. sind sehr veränderlich. Die Isolierung der gefärbten Salze war infolgedessen unmöglich. In reiner Form wurde das Doppelsalz des *Trihienylchlormethans* mit ZnCl<sub>2</sub> dargestellt. Das *Trihienylcarbinol* stellt also eine Base (oder Pseudobase) dar, welche eine Mittelstellung einnimmt zwischen Triphenylcarbinol u. den Basen echter Farbstoffe, z. B. Fuchsin. Was die Hydrolyse der Salze betrifft, so nähert

sich die Base mehr dem Fuchsin. Die Struktur der Salze könnte den Formeln I. oder II. entsprechen.



$\alpha$ -Thiophencarbonsäure, erhalten durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die Mg-Verb. des  $\alpha$ -Jodthiophens in Ä., F. 125°. — Di- $\alpha$ -thienylketon, erhalten durch Zugabe eines Gemisches von Thiophen u. Thiophencarbonsäurechlorid in PAe. zu  $\text{AlCl}_3$  in PAe. Die rote Additionsverb. mit  $\text{AlCl}_3$  wird mit Eiswasser und S. zers.; das Keton wird mit Ä. extrahiert; F. 88°, Kp. 326°. — Bei Einw. von Dithienylketon auf die Mg-Verb. des  $\alpha$ -Jodthiophens entsteht ein gelbgrünes, teerartiges Prod., in welchem wahrscheinlich reines *Trithienylcarbinol* vorliegt; l. in verd. Mineralsäuren, auch in verd. Essigsäure mit intensiver gelbbrauner Farbe. Die Lsgg. (salzartige Verb. des Trithienylcarbinols) sind sehr unbeständig; es scheiden sich aus den Lsgg. dunkle Flocken aus, wahrscheinlich infolge von Polymerisationsprozessen. Das Trithienylcarbinol ist ebenfalls sehr unbeständig u. geht in eine dunkle, amorphe M. mit grünem Stich über. Die M. ist unl. in Ä. u. in organischen Mitteln; durch SS. wird nur ein Teil gel. (unverändertes Trithienylcarbinol). Schneller vollzieht sich die Umwandlung des Trithienylcarbinols in äth. Lsg. — Die beständigeren Doppelsalze mit Schwermetallsalzen erhält man durch vorsichtige Zugabe von  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  etc. zur HCl-Lsg. des Carbinols; sie sind dunkelorange gefärbt, wl. in W. —  $\text{ZnCl}_2$ -Doppelsalz,  $2(\text{C}_4\text{H}_3\text{S})_3 \equiv \text{C} \cdot \text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2$ ; dunkle, orangefarbene Krystalle mit fuchsinartigem, grünem Glanz. —  $\text{SnCl}_2$ -Doppelsalz, orangefarbener Nd. Außer diesen wl. Doppelsalzen existiert wohl eine zweite Reihe von Doppelsalzen, denn bei weiterer Zugabe der Lsgg. der Schwermetallchloride gehen die Ndd. wieder in Lsg. Die wss. Lsgg. dieser Doppelsalze sind sehr beständig. Alkali- und Erdalkalichloride sind nicht befähigt, Doppelsalze zu bilden; sie erhöhen nicht die Beständigkeit der Carbinollsgg. in HCl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 1614—19. 15/12. 1914. Städt. Univ. Moskau.) SCHÖNFELD.

Bruno Emmert und Wilhelm Dorn, Über 4-Oxypiperidin und 4-Aminopiperidin. 4-Oxypiperidin läßt sich durch die LADENBURGSche Reduktionsmethode mit Na und A. in 4-Oxypiperidin überführen. Das Vorhandensein von HO-Gruppe u. sekundärem N-Atom wurde durch die Darst. von 4-Benzoyloxypiperidin und von 1-Nitroso-4-benzoyloxypiperidin sichergestellt. Bei der analogen Reduktion von 4-Aminopyridin entsteht 4-Aminopiperidin und durch Zers. Piperidin und  $\text{NH}_3$ . Elektrolytische Reduktion in 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an Pb-Kathoden ergab nur 20% Aminopiperidin, im übrigen Piperidin und  $\text{NH}_3$ . Bei Anwendung von Hg- oder Cd-Kathoden bilden sich nur Piperidin und  $\text{NH}_3$ . — 4-Oxypiperidin,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ON}$ , F. 86°, ll. in W.,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , A., Aceton, Essigester und Chlf., schwerer l. in Ä., unl. in Lg.; starke Base, die an der Luft  $\text{CO}_2$  u. W. anzieht; die 10%ige Lsg. gibt mit Phosphormolybdänsäure gelben Nd, unl. in k.  $\text{HNO}_3$ ; Phosphorwolframsäure bei Ggw. von HCl weißen, gallertartigen Nd., l. in der Hitze, beim Erkalten in Täfelchen auskrystallisierend; Wismutkaliumjodid gibt leuchtend zinnoberrotes Pulver, NESZLERS Reagens gibt weißen Nd. — 4-Oxypiperidinchlorhydrat,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONCl}$ , ll. in h. A., daraus Prismen, die an der Luft zerfließen. — 4-Oxypiperidinchloroaurat,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONCl}_4\text{Au}$ , Prismen, ll. in h. W., wl. in k. W. — 4-Benzoyloxypiperidin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ , farblose Fl., Kp.<sub>12</sub> 169—170°, ll. in A., Ä., Chlf., l. in etwa 100 Tln. W. bei gewöhnlicher Temp. — 4-Benzoyloxypiperidinchlorhydrat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NCl}$ , Krystalle vom F. 230°, ll. in Wasser und h. A., zwl. in k. Alkohol. — 4-Benzoyloxypiperidinchloroaurat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NCl}_4\text{Au}$ , Nadeln. — 4-Benzoyloxypiperidinchloroaurat,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NCl}_4\text{Au}$ , Nadeln.

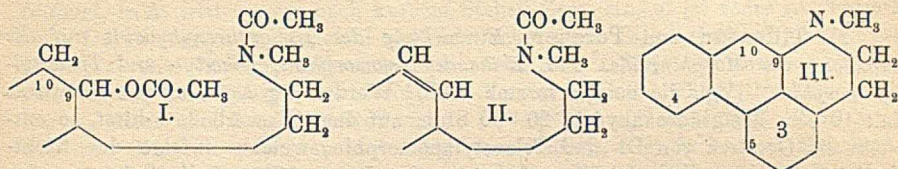
platinat,  $C_2H_2O_4N_2Cl_6Pt$ , Prismen, unl. in k. W., zwl. in h. W. — 1-Nitroso-4-[benoyloxy]-piperidin,  $C_{12}H_{14}O_3N_2$ , weißes Prod., das sich, rasch erhitzt, bei 77 bis 79° verflüssigt, l. in A. — 4-Aminopyridin,  $C_5H_6N_2$ , durch Erhitzen von 4-Chlorpyridin mit Chlorzinkammoniak auf 220—230°, F. 158°. — 4-Aminopiperidinchlorhydrat,  $C_5H_4N_2Cl_2$ , F. unter Zers. bei 332—335°, ll. in W., unl. in A.; die freie Base ließ sich nicht wasserfrei erhalten. — 4-Aminopiperidinchloroplatinat,  $C_5H_{14}N_2Cl_6Pt$ , wl. in W., daraus in Prismen krystallisierend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 687 bis 692. 24/4. [7/4.] Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.) PFLÜCKE.

Ernst Koenigs und Ludwig Neumann, Über  $\gamma$ -substituierte Piperidine. (Vgl. B. EMMERT u. W. DORN, vorsteh. Ref.) Vff. stellten dar:  $\gamma$ -Oxypiperidin,  $C_5H_{11}ON$ , durch Reduktion in A. mittels Na, F. 86—87°; Kp.<sub>743</sub> 212—213°; das Chlorhydrat,  $C_5H_{12}ONCl$ , Nadeln vom F. 146—148°; das Goldsalz,  $C_5H_{12}ONAuCl_4$ , gelbe Nadeln vom F. 206—209°, zwl. in k. W.; das Platinsalz,  $C_{10}H_{24}O_2N_2PtCl_6$ , gelbrote Nadeln aus h. A. vom F. 184—187° unter Zers.; das Sulfat,  $C_{10}H_{24}O_6N_2S$ , Nadelchen vom F. 263—266°, ll. in W. —  $\gamma$ -Oxypyridinpropyläther,  $C_8H_{11}ON$ , wasserhelle, alkal. reagierende Fl. vom Kp.<sub>742</sub> 218—220°, merklich l. in W.; ll. in A. und Ä.; das Chlorhydrat,  $C_8H_{12}ONCl$ , Nadeln vom F. 156—157°; das Goldsalz,  $C_8H_{12}ONAuCl_4$ , hellgelbe Nadeln, nur wenig l. in W. u. A., F. 147—150°, das Platinsalz,  $C_{16}H_{24}O_2N_2PtCl_6$ , ockergelbe Prismen, zwl. in W. und A.; das Pikrat,  $C_{14}H_{14}O_8N_4$ , Prismen vom F. 120—124°, ll. in A., zwl. in W. —  $\gamma$ -Oxypyridinphenyläther,  $C_{11}H_9ON$ , durch Erhitzen von  $\gamma$ -Chlorpyridin mit Na-Phenolat in wss.-alkal. Lsg.; F. 45—46°, Kp.<sub>10</sub> 134—136°, Kp.<sub>760</sub> 277—279° unter Zers., ll. in A. und Ä., wl. in W.; das Chlorhydrat,  $C_{11}H_{10}ONCl$ , F. 177—178°, sll. in W.; das Goldsalz,  $C_{11}H_{10}ONCl_4Au$ , gelb, F. 159—162°, zwl. in W.; das Platinsalz,  $C_{22}H_{20}O_2N_2PtCl_6$ , orange, F. 196—197°, mäßig l. in W.; das Chromat,  $C_{11}H_{10}ONCr$ , orangefot, F. 130° unter Zers., zwl. in W. — Bei der Reduktion der  $\gamma$ -Pyridinäther nach LADENBURG erhielten die Vff.:  $\gamma$ -Methoxypiperidein,  $C_6H_{11}ON$ , wasserhelle, piperidinartig riechende Fl.; Kp.<sub>11</sub> 61—65° (unsicher, da mit nur kleiner Menge bestimmt), zieht leicht W. und  $CO_2$  aus der Luft an; das Goldsalz,  $C_6H_{12}ONAuCl_4$ , rote Krystalle. —  $\gamma$ -Phenoxypiperidein, gelbliche Fl. von Piperidingeruch, Kp.<sub>13</sub> 143—146°. —  $\gamma$ -Oxypiperideinchlorhydrat,  $C_6H_9ON \cdot HCl + H_2O$ , krystallisiert mit einem Mol.  $H_2O$ , das es bei 80° im Vakuum verliert; F. des Hydrats 94—96°, des wasserfreien Salzes 147—149°, sll. in W. —  $\gamma$ -Aminopiperidin, durch Reduktion von Aminopyridin, hygroskopisch, empfindlich gegen  $CO_2$ ; das Chlorhydrat, ll. in W., wl. in A., F. 333—334° unter Zers.; das Goldsalz, gelbrot, mäßig l. in W. und A.; das Platinsalz, ockergelb, kaum l. in A., etwas leichter l. in W., F. 266—267° unter Zers. —  $\gamma$ -Brompiperidinbromhydrat,  $C_5H_{11}NBr_2$ , durch Erhitzen von  $\gamma$ -Oxypiperidin mit  $HBr$ , sll. in W., F. 192—193°.  $\gamma$ -Brompiperidinchlorhydrat,  $C_5H_{11}NBrCl$ , Prismen vom F. 188—189°, sll. in W.; das Goldsalz,  $C_5H_{11}NBrAuCl$ , orangegelbe Prismen vom F. 171—172°, mäßig l. in W.; das Platinsalz,  $C_{10}H_{22}N_2Br_2PtCl_6$ , gelbe Nadeln vom F. 213—214°, zwl. in W. —  $\gamma$ -Jodpiperidinjodhydrat,  $C_5H_{11}NJ_2$ , analog wie oben hergestellt, F. 170—172°, Prismen, sll. in W. —  $\gamma$ -Jodpiperidinchlorhydrat,  $C_5H_{11}NJCl$ , Nadeln vom F. 175 bis 178°, sll. in W.; das Goldsalz,  $C_5H_{11}NJAuCl_4$ , rötlichgelbe Nadelchen vom F. 147° unter Zers., wl. in W.; das Platinsalz,  $C_{10}H_{22}N_2J_2PtCl_6$ , ockergelbe Nadeln vom F. 187° unter Zers., mäßig l. in W. —  $\gamma$ -Jodpiperidin, ll. in  $CH_3OH$  u. A., weniger l. in Ä.; wl. in W. In alkal. Lsg. spalten die Halogenpiperidine leicht Halogenwasserstoff ab u. gehen in Piperidein über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 956—63. 29/5. [14/5.] Chem. Inst. d. Univ. Breslau.) PFLÜCKE.

M. Tiffeneau, Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf die Alkaloide der Morphinreihe. (Vgl. TIFFENEAU und FÜHRER, Bull. Soc. Chim. de France [4] 15.



162; C. 1914. I. 1338 u. die folg. Ref.) Während das Thebain, Kodeinon und Pseudokodeinon unter dem Einfluß von Essigsäureanhydrid eine doppelte Sprengung am N und C erleiden, bleiben Phenylidihydrothebain, Kodein, Morphin und Thebain unter den gleichen Bedingungen in ihrem Kohlenstoff-Stickstoffskelett völlig unverändert. Diese doppelte Sprengung am N und C unterscheidet sich von derjenigen, welche bei den tertiären Benzylaminen (l. c.) beobachtet worden ist, dadurch, daß hier nicht ein acetyliertes Amid (I.), sondern unter Austritt von Essigsäure das korrespondierende ungesättigte Amid (II.) entsteht.



Die Erklärung für eine derartige Verschiedenheit der eben genannten Alkaloidgruppen kann nur in dem verschiedenen Sättigungsgrad einer der Sechseringe des diesen Basen zugrunde liegenden Phenanthrens gesucht werden. Wenn dieser Kern 3 (III.) tetrahydriert ist, so ruft Essigsäureanhydrid niemals eine Abspaltung des N hervor; dies ist der Fall beim Morphin u. seinen Derivaten. Wenn dieser Kern dagegen ein vollkommener Benzolring ist (Morphothebain, Apomorphin und ihre Derivate), so tritt stets Sprengung am N ein. Wenn endlich dieser Kern dihydriert ist (Thebain) oder durch Enolbildung zu einem solchen werden kann (Kodeinon, Pseudokodeinon), so erfolgt ebenfalls Sprengung am N, wenn zwischen den C-Atomen 4 und 5 das Brückensauerstoffatom vorhanden ist. Andernfalls, z. B. beim Acetylphenylthebain u. Acetylthebainon, ist der dihydrierte Ring gegen Essigsäureanhydrid beständig. Die Abspaltung des N geht der Einw. auf die Sauerstoffbrücke voraus.

Das Studium der Morphinalkaloide führte weiter zu einer Bestätigung der Hypothese des Vfs., wonach sich das Essigsäureanhydrid an den dreiwertigen N anlagert, und die Unbeständigkeit des so entstandenen fünfwertigen Systems die Sprengung hervorruft. Verfolgt man nämlich die Einw. des Essigsäureanhydrids auf Thebain im Polarimeter, so beobachtet man in den ersten 24 Stdn. eine beträchtliche Abnahme der Linksdrehung, worauf dieselbe allmählich bis über das Doppelte des ursprünglichen Wertes steigt. Nach den ersten 24 Stdn. ruft eine Zers. der Reaktionsflüssigkeit durch W. eine Rückbildung des Thebains hervor, nach Ablauf dieser Phase beginnt die Abspaltung des N. In Übereinstimmung hiermit bewirkt Essigsäureanhydrid bei quaternären Morphinderivaten keine Abspaltung des N mehr. Wenn FREUND u. GÖBEL eine derartige Abspaltung beim Thebainjodmethylat erzielt haben, so ist dies auf die gleichzeitige Verwendung von Silberacetat zurückzuführen. Ohne Zweifel verdanken gewisse Morphinalkaloide ihre besondere Reaktionsfähigkeit gegenüber Essigsäureanhydrid ihrem Charakter als tertiäres Benzylamin. Diese Auffassung steht in Übereinstimmung mit den Konstitutionsformeln von KNORR und PSCHORR und der Bindung des N-Atoms der außerhalb des Phenanthrenkomplexes befindlichen Aminokette durch das C-Atom 9. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 67—77. 5/2. [28/1.]) DÜSTERB.

**M. Tiffeneau**, *Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf die Alkaloide der Morphinreihe. II. Untersuchung der Morphinbasen, bei welchen das Essigsäureanhydrid keine Abspaltung des Stickstoffs bewirkt.* (Vgl. vorsteh. u. folgendes Ref.) Um einen störenden Einfluß der bei der Acetylierung der Alkaloide frei werdenden Essigsäure auf den Verlauf der Rk. zu verhindern, wurden nicht die freien Alkaloide,

sondern deren Acetylverbb. der Einw. des Essigsäureanhydrids unterworfen. Die Einw. fand im Rohr bei 170—180° statt. — *Diacetylmorphin*, F. 173°, Kp.<sub>12</sub> 272 bis 274°, erwies sich unter den obigen Bedingungen als indifferent gegen Essigsäureanhydrid. Ebenso verhält sich *Acetylkodein*, Krystalle aus Essigester, F. 133°, Kp.<sub>11</sub> 258°, *Acetylkodäthylin* (*Acetyläthylmorphin*), Krystalle aus Methylalkohol, F. 131°, Kp.<sub>12</sub> 260—262°, leichter l. in Essigester als das Acetylkodein, und *Acetylthebainon*. — *Kodein* besitzt den Kp.<sub>12</sub> 250°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 109—14. 20/2. Hôpital Boucicaut.) DÜSTERBEHN.

M. Tiffeneau und Porcher, *Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf die Alkaloide der Morphinreihe. III. Reihe des Apomorphins, Diacetyl- und Triacetyl-apomorphins.* (Vgl. die beiden vorsteh. Ref.) Werden 3 g Apomorphinchlorhydrat mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 20—30 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht ein Gemisch von Di- und Triacetylapomorphin, welches infolge der Nichtbasizität des letzteren leicht getrennt werden kann, während die Reinigung der beiden Bestandteile, vornehmlich diejenige des Diacetylapomorphins wegen seines Gehaltes an Apomorphin (und Monoacetylapomorphin?) mühsam ist. Die Einw. des Essigsäureanhydrids auf freies Apomorphin verläuft in gleicher Weise, jedoch ist die Einw. nach 12 Stdn. noch unvollständig. *Apomorphin* krystallisiert aus einem Gemisch von Chlf. und PAe. in kleinen, farblosen, hexagonalen Blättchen, die in der Capillare bei 195° unter Schwärzung auf dem Hg-Bad einige Grade früher unter Gasentw. schm. und kein Krystallechloroform enthalten. *Diacetylapomorphin*, C<sub>31</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, glänzende Nadeln aus Essigester + PAe., F. 129°, unl. in W., ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, swl. in PAe., [α]<sub>D</sub> = -67° 26' (als Chlorhydrat in wss. Lsg.), = -47° 2' (gel. in Essigsäureanhydrid). Die mit HCl neutralisierten wss. Lsgg. sind beständig. Die physiologischen Wrkgg. des Diacetylapomorphins gleichen qualitativ u. quantitativ denjenigen des Apomorphins. *Jodmethylat*, F. 233° (Capillare), l. in h. A. zu 6%. *Triacetylapomorphin*, C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>5</sub>N. Krystalle aus Essigester + Ä., F. 137°, unl. in W., Ä., Lg. und SS., l. in A., Chlf., Essigester, opt.-inakt. Besitzt nicht mehr die brechenregende Wrkg. des Diacetylderivats. — Das *Jodmethylat des Methylapomorphins* bildet bei der Einw. des Essigsäureanhydrids nur ein Monoacetylderivat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 114—19. 20/2. Hôpital Boucicaut.) DÜSTERBEHN.

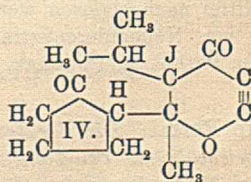
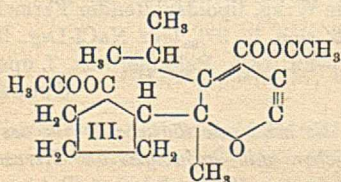
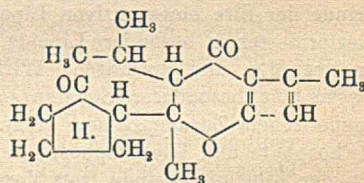
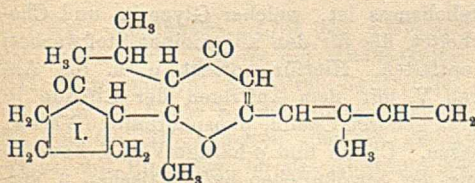
## Physiologische Chemie.

A. Goris und Ch. Vischniac, *Das Tormentol.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1915. I. 681.) Nachzutragen ist folgendes: Das *Tormentol* enthält keine Aldehyd-, Methyl- oder Äthyl-, Methoxy- oder Äthoxygruppen. Es läßt sich durch Essig-, Propion- und Benzoesäureanhydrid esterifizieren, doch sind die resultierenden Ester amorph u. offenbar Gemische. Auch die Oxydationsprodd. des Tormentols ließen sich nicht in krystallinischer Form gewinnen. — Wird Tormentol mit einigen Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht eine schöne violette Färbung, die auf Zusatz von überschüssigem W. oder A. verschwindet und in Ä. und Chlf. l. ist. Die äth. Lsg. hinterläßt ein braunes Pulver vom F. 150—155°, welches durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von neuem violett gefärbt wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 17. 59—67. 5/2.) DÜSTERBEHN.

C. A. Jacobson, *Cicutoxin, der giftige Bestandteil des Wasserschierlings (Cicuta).* *Wasserschierling* (*Cicuta vagans*, Greene) enthält im Wurzelstock eine giftige Substanz, die durch Ä.-Extraktion gewinnbar ist u. der der Name *Cicutoxin*, der Zus.

$C_{19}H_{20}O_8$ , beigelegt ist. Die Reinigung erfolgt durch Eintropfen der konz. alkoh. Lsg. in k. Petroläther vom Kp. 25—45°. An der Luft tritt schnell Zers. ein, sowie beim Erwärmen auf Temp. über 50°. Der Geschmack der Substanz ist ein bitterer. Im Hochsommer enthält die Pflanze das meiste Gift. Ll. in A., Methylalkohol., Ä., Aceton, Chlf., Phenol u. Eg.; swl. in  $CCl_4$ , Bzl. u. PAe.; unl. in W., Glycerin und Anilin. Das Cicutoxin ist eine amorphe M., die nicht kristallisiert. F. ca. 20°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig, ohne Zers. nicht destillierbar. In reinem Zustande neutral gegen Lackmus, Phenolphthalein, Kongorot und Natriumalizarinsulfonat, in A. tritt bereits nach kurzem Stehen Zers. ein, u. ist saure Rk. bemerkbar. Durch Acetylieren ergeben sich schwache alkoh. Eigenschaften für die Verb. Mit Brom tritt heftige exothermische Rk. ein. Mit  $HNO_3$  tritt Entzündung, mit konz.  $H_2SO_4$  und Phosphortrichlorid tritt Verteerung ein. Cicutoxin hämolysiert Rinds-, Schaf- und Kaninchenblut nicht.  $D_{20}^{25} 0,9659$ ,  $n_D^{25} = 1,5885$ . Zum Nachweis von Cicutoxin fügt man eine 2%ig. wss.  $Ba(OH)_2$ -Lsg. in kleinen Mengen zu einer 5%ig. Lsg. des Giftes, bis ein voluminöser Nd. ausfällt, und die Lsg. hellgrüne Färbung annimmt. Nach Zusatz noch weniger Tropfen Ba-Lsg. wird beiseitige gestellt. Nach 1—10 Min. hat der Nd. eine erbsen- bis olivgrüne Färbung angenommen, die durch Zusatz von überschüssigem  $Ba(OH)_2$  in Rotbraun übergeht, durch Zusatz von Mineralsäuren tritt Farbänderung zu einem dunkleren Rot ein.

Bei der Dest. des Cicutoxins im Vakuum, sowie unter Luftdruck tritt starke Zers. ein unter B. weißer und gelber Dämpfe, keins der erhaltenen Zersetzungsprod. konnte identifiziert werden. Auch die D. mit Wasserdampf ergab kein einheitliches Zersetzungsprod. Bei der Oxydation des Cicutoxins mit verd.  $HNO_3$  (1:2) erhält man  $CO_2$ , Oxalsäure, Blausäure, Isobuttersäure und Acetyl-2-cyclopentanon. Nebenbei entsteht ein Polymerisationsprod., genannt „K“ der Zus.  $C_{15}H_{17}O_8$ . Ähnliche Polymerisationsprod. entstehen durch Einw. von 20—25%  $H_2SO_4$ , bzw. 20%  $HCl$  auf Cicutoxin, und haben die Zus.  $C_{17}H_{22}O_8$ . Das Prod. „K“ resultiert auch durch Erhitzen von Cicutoxin mit W. im geschlossenen Rohr auf 200°. Es liegt eine der stabilsten u. trägsten Substanzen vor. Swl. in h. A., Amylalkohol, Amylacetat, Naphthalin u. Phenol, unl. in W., Chlf., Pyridin, Methylalkohol, Terpentin,  $CS_2$ ,  $CCl_4$ ,  $KOH$ , Ameisensäure und Eg.; konz.  $H_2SO_4$  u.  $HNO_3$  wirken zersetzend. — Cicutoxin gibt in alkoh. Lsg. mit Pb- und Ba-Salzen Salze der Zus.  $C_{19}H_{27}O_5Pb$  und  $(C_{14}H_{17}O_5)_2Ba$ . — *Diacetylverb. des Cicutoxins*,  $C_{14}H_{16}O_8(OCCH_3)_2$ . Braunes Pulver aus Cicutoxin u. Acetylchlorid in Eg. — *Jodverb.*  $C_{14}H_{17}O_5J$ . — *Bromverb.*  $C_{14}H_{17}O_5Br$ . — *Hydrochlorid*  $C_{19}H_{22}O_8 \cdot 2HCl$ . Braunes, amorphes Pulver. — *Ammoniumhydrochloridverb.*  $C_{19}H_{23}O_7N_3Cl_4$ . Braunes Prod.



Cicutoxin stellt ein komplexes Pyronderivat dar, dem Vf. die Konstitution I.

zuschreibt, dem Polymerisationsprod. „K“ ist demnach die Konstitution II. zuzuschreiben, der Acetylverb. die Konstitution III. u. dem Jodid die Konstitution IV.

Cicutoxin ist ein Krämpfe veranlassendes Toxin, die durch dasselbe hervorgerufenen Erscheinungen können in einen vorläufigen, einen paroxymischen und in einen paralytischen Zustand eingeteilt werden. Der Tod tritt im allgemeinen innerhalb 30 Min. bis 8 Stdn. ein. Die tödliche Gabe für Katzen beträgt 50 mg pro Kilo Körpergewicht und für mittlere Kaninchen 175 mg bei der Einführung durch den Mund. Cicutoxin greift ein Nervenzentrum im Calamus scriptorius an und wirkt tödend infolge Aderstockung und Exhaustion. Es ist kein konstitutionelles Gift, u. die tödliche Gabe kann nicht in mg per Kilo Körpergewicht ausgedrückt werden. Ein Gegengift ist bis jetzt nicht bekannt, gegenwärtig besteht die Behandlung im Reizen zum Erbrechen und im Lindern des Gliederkrampfes durch Narkotica. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 916—34. April. 1915. [31/12. 1914.] Reno, Nev.)

STEINHORST.

Wolfgang Heubner, *Über den Phosphorgehalt tierischer Organe nach verschiedenartiger Fütterung*. Berichtigung zu der früher Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 24; C. 15. I. 262 referierten Arbeit. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 456—57. 14/5.)

GUGGENHEIM.

J. Idzerda, *Über die kultivierbare Bakterienmenge menschlicher Faeces*. Es ist bekannt, daß sich in den Faeces n. erwachsener Menschen mkr. ungeheuer viel mehr Bakterien nachweisen lassen, als durch das übliche Verf. der Plattenkultur. Es wurde geprüft, ob dieser Unterschied durch ungeeignete Ernährungsbedingungen der gewöhnlichen Kulturplatte bedingt sei. Auf besonderen Nährböden, unter anaeroben Bedingungen, sowie bei 37° ließ sich aber auch keine erheblich größere Menge von Bakterienkeimen entwickeln. Es ist daher anzunehmen, daß der erwähnte ungeheure Überschuß der mkr. nachweisbaren Bakterien hauptsächlich aus abgestorbenen Individuen besteht. Die Zahl der obligat anaeroben Keime in den Faeces Erwachsener ist sehr gering, ebenso die Zahl der Dauerformen, von denen die übergroße Mehrheit auch als abgestorben zu betrachten ist. (Folia microbiologica. Holländische Beiträge zur gesamten Mikrobiologie 3. Heft 3. Mai. Sep. v. Vf. 10 Seiten. Groningen. Inst. f. Bakteriologie u. Hygiene d. Univ.)

SPIEGEL.

C. Ciaccio, *Beitrag zur Funktion der Nebennierenrinde*. I. Mitteilung: *Allgemeine Betrachtungen und biochemische Untersuchungen*. Die Diskussion eigener und fremder Beobachtungen führen den Vf. zu der Ansicht, daß die Nebennierenrinde der Sitz eines aktiven Lipidmetabolismus ist, welcher Glycerin- und Cholesterinester in besondere Lipide verarbeitet, die für den allgemeinen Stoffwechsel notwendige und spezifische Wirkgg. entfalten. Hierfür spricht u. a. die Anwesenheit besonderer Substanzen, deren V. mit dem Auftreten der Lipide in genetischem Zusammenhang steht. Hierzu gehören Cholin, phosphorhaltige Verb., (Phosphate und Glycerophosphate), Lipasen. Cholin und p-haltige Verb. konnten in der Nebennierenrinde trotz Vermeidung der gewöhnlichen hydrolytischen u. verseifenden Mittel nachgewiesen werden. Die Wrkg. lipoidspaltender Fermente (Phosphatidasen) von Nebennierenextrakten ließ sich in 9‰iger NaCl-Lsg. feststellen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 347—69. 14/5. Palermo. Inst. f. operat. Med.)

GUGGENHEIM.

Claudio Fermi, *Die Virulenz, bzw. die minimale tödliche Dosis des Speichels und der Speicheldrüsen bei Tollwut, verglichen mit derjenigen der Nervensubstanz*. Beitrag zum Mechanismus der Wutimmunisierung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 178—83. — C. 1915. I. 378.)

SPIEGEL.

**S. Sakai und S. Saneyoshi**, *Über die Wirkung einiger Herzmittel (Strophanthin, Coffein, Diuretin) auf die Coronargefäße*. Durchströmungsversuche an in situ befindlichen Katzenherzen (Methode von MORAWITZ u. ZAHN, Zentralblatt f. Physiol. 26. Nr. 11) ergaben folgende Resultate: Strophanthin (BOEHRINGER) bewirkt in hohen toxischen Dosen meist bei steigendem Blutdruck eine Kontraktion der Kranzgefäße. Bisweilen tritt der Tod unter Herzstillstand und schnell sinkendem Blutdruck ein. In manchen Verss. mit sehr hohen Strophanthindosen folgt dem Stadium der verminderten Durchblutung des Herzmuskels eine vermehrte Durchblutung. Strophanthindosen, die etwa den therapeutischen für den Menschen entsprechen, lassen im allgemeinen von einer Kontraktion der Kranzgefäße nichts erkennen. Eine deutliche direkte dilatierende Wrkg. des Strophanthins konnte bei keiner Art der Dosierung beobachtet werden. — Kaffein und Diuretin vermögen in keiner Konzentration die Kranzgefäße zu verengern. Hohe, toxische Gaben führen sogar häufig, allerdings nicht regelmäßig, zu einer sehr starken Vermehrung des Stromvolumens bei wenig gesteigertem oder sogar vermindertem arteriellen Druck. Kleinere Dosen, die etwas den therapeutischen entsprechen, bewirken ebenfalls eine Zunahme der Durchblutung der Coronarien. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 331—46. 14/5. Freiburg i. B. Med. Poliklinik.) GUGGENHEIM.

**Knud J. A. Secher**, *Die Wirkung des Chinins auf die quergestreifte Muskulatur des Frosches*. Die Chininsalze zerstören in starken Lsgg. (bis 1 : 250) die quergestreiften Muskeln des Frosches. Schwächere Lsgg. bewirken keine histologischen Veränderungen. Die zwischen dem Chinin und der Muskelsubstanz gebildete Verb. ist reversibel. Das Chinin beschleunigt bis zu einer Verdünnung von 1 : 45000 das Eintreten der Ermüdung der quergestreiften Muskeln, die Arbeitsleistung wird (bis zu einer Verdünnung von 1 : 10000) herabgesetzt. Form und Länge der Einzelzuckung, sowie Latenzzeit werden nicht beeinflußt. Die Wirkgg. des Chinins auf die quergestreifte Muskulatur unterscheiden sich trotz einiger Ähnlichkeiten erheblich von der Wirkg. des Kaffeins. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 445—54. 14/5. Kopenhagen. Pharmakol. Inst. et Univ.) GUGGENHEIM.

**Camillo Artom**, *Über die Veränderung von Aminosäuren im Organismus*. III. *Wirkung der Niere auf Aminosäuren, die mit Blut oder Ringerlösung kreisen*. (II. Mitteilung vgl. LOMBROSO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 148; C. 1915. I. 1133.) Aminosäuren, die mit Blut oder Ringerlsg. kreisen, werden von der Niere gespeichert, wobei jedoch auch ein Abbau der SS. nebenhergeht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 468—75. 7/5.) GRIMME.

**Ugo Lombroso**, *Über die Veränderung von Aminosäuren im Organismus*. IV. *Wirkung des Darmes auf Aminosäuren, die mit Blut oder Ringerlösung kreisen*. (III. Mitteilung vgl. das vorst. Ref.) Läßt man im isolierten Darne Aminosäuren mit Blut in hoher Konzentration kreisen, so beobachtet man eine Abnahme der SS. von ca. 20%, wovon nur ein geringer Teil unzers. gespeichert wird. Bei Verss. mit Ringerlsg. ist die Abnahme geringer, wogegen die Speicherung höher ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 475—82. 7/3.) GRIMME.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**M. Piorkowski**, *Fortschritte auf bakteriologisch-serologischem Gebiet 1912—1914*. Kurzer zusammenfassender Bericht über die Neuerungen der Jahre 1912—1914 auf dem genannten Gebiete. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 25. 100—8. [16/11. 1914.] Berlin.) DÜSTERBEHN.

**E. Herzfeld und B. Klinger**, *Quantitative Untersuchungen über den Indol- und Tryptophanumsatz der Bakterien*. Durch die Arbeiten von ELLINGER und FLAMAND ist gezeigt worden, daß B. von Indol nur in solchen Nährböden erfolgen kann, in denen sich Tryptophan findet. Dessen Abbau braucht aber nicht notwendig bis zum Indol zu führen, kann auch bei Zwischenprodukten stehen bleiben, von denen neben Indolpropionsäure noch Indolessigsäure und Indolcarbonsäure in Betracht kommen. Es wurde daher die Abnahme von Tryptophan, zunächst in dessen reinen Lsgg., unter Einw. von Bakterien nach dem Verf. von HERZFELD (Biochem. Ztschr. 56. 258; C. 1913. II. 2168) geprüft und nicht nur bei indolpositiven Arten, sondern auch bei indolnegativen, wie Typhus- und Paratyphusbacillen, nachgewiesen. Der Verbrauch von Tryptophan sinkt stark, wenn neben ihm noch andere Eiweißbausteine (Pepton) zugegen sind. Gelegentlich kann dann sogar eine Vermehrung des Tryptophangehaltes auftreten, z. B. bei *Bact. coli* und *Proteus*, da viele Arten es durch peptolytische Wrkg. aus höheren Verbb. in größerer Menge freimachen, als sie es verbrauchen können. Arten, wie die Typhus- und die Paratyphusbacillen, deren peptolytisches Vermögen gering ist, bewirkten stets eine Abnahme. Diese Arten, ferner auch Diphtheriebacillen, können im Gegensatz zu den eigentlichen Indolbildnern und vielen indolnegativen auch freies Indol verbrauchen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 1—12. 14/5. Zürich. Lab. der Medizin. Klinik u. Hygiene-Inst. d. Univ.) SPIEGEL.

**Henry Field Smyth**, *Der Einfluß von Bakterien auf die Entwicklung von Geweben in vitro*. Die künstliche Züchtung tierischer Gewebe bedeutet auch eine Erweiterung der bakteriologischen Methoden. Das Verf. kann besonders zur Differenzierung von saprophytischen und pathogenen Arten dienen, ferner dazu, die Wirkungsweise der letzteren zu studieren. Dies wird durch Verss. mit Typhus- und echten Colibacillen, *Micrococcus aureus*, *Bac. prodigiosus*, Diphtherie- und Pseudodiphtheriebacillen erläutert. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 12—23. 14/5. University of Pennsylvania, Lab. für Hygiene.) SPIEGEL.

**J. J. van Loghem**, *Bacterium (Proteus) anindologenes n. sp.* Die vom Vf. bei verschiedenen Gelegenheiten isolierten Stämme einer Bakterie, die dem HAUSERschen Bacillus sehr ähnelt, auch bei der Probe nach SALKOWSKI eine dem Nitrosindol gleichende Rotfärbung liefert, tatsächlich aber kein Indol bildet (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 38. 425; 41. 295; 66. 19), haben sich auch bei serologischer Prüfung untereinander identisch erwiesen. Drei der von BAUDET gefundenen Stämme (*Folia microbiologica* 2. Heft 3; C. 1914. I. 1845) stimmten auch in dieser Beziehung untereinander, nicht aber mit denen des Vf. überein. Man braucht hierin keinen Grund zur Aufstellung zweier verschiedener nichtindolbildender Proteusarten zu sehen. (*Folia microbiologica*. Holländische Beiträge zur gesamten Mikrobiologie 3. Heft 3. Mai [März]. Sep. v. Vf. 8 Seiten. Amsterdam.) SPIEGEL.

**Carl Sonne**, *Die diagnostische Bedeutung der Agglutination der giftarmen Dysenteriebacillen (Paradysenteriebacillen) in Patientenseris*. Vf. hat in einer früheren Arbeit die giftarmen Dysenteriebacillen in drei Gruppen gebracht, von denen I und II alle früher so bezeichneten Arten, u. a. „Flexner“, „Y“ und „Strong“ einschließen dürften, während die Bacillen der Gruppe III, agglutinatorisch sehr beträchtlich von den anderen abweichend, bis dahin nicht sicher als Dysenteriebacillen erkannt waren. Es ergab sich nun, daß die Arten der Gruppen I und II durch zahlreiche nicht ruhrverdächtige Sera agglutiniert wurden, und daß dann stets in den Stühlen der betreffenden Menschen Bakterien nachgewiesen werden konnten, die in den entsprechenden Dysenterieimmunsereen mehr oder weniger stark

agglutiniert werden. Das V. solcher Agglutinine im Serum kann nicht als Zeichen von Dysenterieinfektion gedeutet werden. Dagegen scheint Agglutination von Bacillen der Gruppe III durch Serum gesunder Personen selbst bei hohen Konzentrationen kaum jemals vorzukommen; diese sind also zur Infektionsdiagnose geeignet. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 65—87. 14/5. Kopenhagen. Statens Seruminstitut)

SPIEGEL.

Vald. Adersen, *Die Spezifität des Drusestreptococcus, mit besonderer Berücksichtigung des Vergärungsvermögens gegenüber Kohlenhydraten usw.* Die auf Grund kultureller Merkmale, der pathologischen und hämolytischen Eigenschaften erfolgte Absonderung des Drusestreptococcus von anderen Streptokokkenarten ist von HOLTZ (zitiert von C. O. JENSEN im Handbuch der Serumtherapie von KLIMMER und WOLFF-EISNER) bestärkt worden durch Beobachtungen über diejenigen Kohlenhydrate und verwandten Stoffe, die von ihm unter B. von S. gespalten werden. Da diese Angaben zum Teil bestritten worden sind, hat Vf. die Prüfung mit einer größeren Zahl von Stämmen verschiedener Herkunft und verschiedenen Alters wiederholt und stellt nun in Bestätigung der HOLTZschen Angabe die folgende Rk.-Skala auf. Es werden durch den Drusestreptococcus unter B. von S. gespalten: Dextrose, Mannose, Galaktose, Fructose, Maltose, Cellobiose, Saccharose, Glykogen, Dextrin, l. Stärke, Salicin, in geringem Grade Arbutin, nicht Sorbose, Xylose, Arabinose, Rhamnose, Glykoheptose, Trehalose, Formose, Gentiobiose, Lactose, Raffinose, Inulin, Sorbit, Mannit, Dulcitol, Adonit, Glycerin, Erythrit, Perseitol, Amygdalin. Wo, wie bei einzelnen der von KOCH u. POKSCHISCHESKY (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 74. 1), auch Lactose und Sorbit gespalten wurden, dürfte es sich um Mischinfektionen, z. B. mit dem SCHÜTZschen Diplococcus, handeln. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 111—17. 20/5. Kopenhagen. Serumlab. d. K. Tierärztl. u. Landwirtschaftl. Hochschule.)

SPIEGEL.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

A. Jonscher, *Zur Kenntnis der Beschaffenheit der Marktmilch während der bisherigen Kriegszeit.* Es wurde festgestellt, daß die außerordentliche Knappheit an Kraftfuttermitteln bislang nur einen Einfluß auf die Milchmenge gehabt hat, während der Fettgehalt der Milch hierdurch nicht berührt worden ist, sondern eher gesteigert erscheint. Es ist deshalb unnötig, die in der Marktverkehrsordnung festgelegte Mindestfettgrenze abzuändern. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 119 bis 120. 30/4. [14/4.] Zittau.)

RÜHLE.

Costantino Gorini, *Einige Bemerkungen über die Bakteriologie.* Es werden zusammenfassend einige die Bakteriologie der Milch u. der Molkereierzeugnisse betreffende Fragen im Anschlusse an die Beratungen des 6. Internationalen Milchwirtschaftlichen Kongresses zu Bern, Juni 1914, besprochen. (Milchwirtschaftl. Zentralbl. 44. 145—53. 15/5. Mailand. Bakteriolog. Lab. an d. Kgl. landw. Hochschule.)

RÜHLE.

J. Klimont und K. Mayer, *Über die Bestandteile tierischer Fette.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 35. 1115; C. 1915. I. 212.) Aus einem Gänsefett (D. 15 0,9302; VZ. 192,9; JZ. 63,7; SZ. 0,92; F. der Fettsäuren 37—39°) wurden die festen Anteile von den fl. durch wiederholtes Auskrystallisieren aus Aceton und Chlf. getrennt. Die festen Anteile enthielten *Margarinsäure*, perlmutterartig glänzende Krystalle, F. 57,5—58° (aus Aceton u. Ä.), ferner *Palmitinsäure*. In den Acetonmutterlaugen

des Rohfettes wurde das Vorhandensein von *Ölsäure* (als Glycerid) festgestellt. Im Gänsefett dürfte wahrscheinlich auch *Linolsäure* vorhanden sein. Die höchstschmelzende Verb. des Gänsefettes (F. 60,5°, erhalten durch wiederholtes Auskristallisieren der festen Anteile aus Ä.) ist wahrscheinlich *Dipalmitomargarin*,  $C_3H_5(CO_2C_{15}H_{31})_2CO_2 \cdot C_{16}H_{33}$ , bezw. *Dimargaropalmitin*,  $C_3H_5(CO_2C_{16}H_{33})_2CO_2C_{15}H_{31}$ . (Monatshefte f. Chemie 36. 281—87. 30/4.) SCHÖNFELD.

**Karl Aschoff** und **Hch. Haase**, *Die 1914er Moste der Nahe und der umliegenden Weinbaugebiete*. Die Ernte war nach Art und Menge sehr ungünstig; das Durchschnittsgewicht der untersuchten Moste war nur 61,5° bei 13,3‰ S. Der weitaus größte Teil der Moste mußte verbessert werden. Einige Unterss. über den Säurerückgang von aus unverbesserten 1914er Mosten erhaltenen Weinen ergaben:

	Most			Wein		
Niederhäuser Rossel . .	am 27/10. 1914	72°	bei 12,9‰ S.	am 20/4. 1915	11,0‰	S.
Rotenfesler, Rech- und Steigerdell . . . . .	„ 28/10.	„ 78°	„ 12,6 „ „	„ 20/4.	„ 10,0 „ „	
Rotenfesler . . . . .	„ 28/10.	„ 74°	„ 10,0 „ „	„ 20/4.	„ 8,6 „ „	
Rotenfesler Felsen . .	„ 29/10.	„ 86°	„ 11,5 „ „	„ 20/4.	„ 8,9 „ „	
Bastei . . . . .	„ 29/10.	„ 90°	„ 9,8 „ „	„ 20/4.	„ 8,6 „ „	
Norheimer Dellchen . .	„ 1/11.	„ 82°	„ 11,6 „ „	„ 20/4.	„ 9,5 „ „	
Schloßböckelheimer	„ 1/11.	„ 74°	„ 11,3 „ „	„ 20/4.	„ 9,4 „ „	
Felsenberg						

(Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 135—37. 15/5. [26/4.] Bad Kreuznach.)

RÜHLE.

**Otto Rammstedt**, *Wöppchenbrot, das westfälische Blutbrot*. Die Herstellung des *Wöppchenbrotes* geschieht aus Blut, Fleischbrühe, Speck, Gewürzen und Roggenschrotmehl. *Wöppchenbrot* wurde analysiert, und auch die Verdaulichkeit der Stickstoffsubstanz festgestellt. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. In einer weiteren Tabelle sind die erhaltenen Werte denjenigen anderer Nahrungsmittel, Blutwurst, Brotsorten, Käse usw. gegenübergestellt. Die Stickstoffsubstanz des *Wöppchenbrotes* wird zu 94,06% ausgenutzt. Bei der Gegenüberstellung schneidet das *Wöppchenbrot* gut ab. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 236—38. 11/5. [8/4.]) JUNG.

**Hugo Kühl**, *Die Invertierung und Vergärung des Zuckers im Mehle*. Mehverluste infolge Hefeteiggärung (vgl. Vf., Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 98) und Beobachtungen STIETZELS (vgl. nachfolg. Ref.) veranlaßten Vf. zu Unterss. über die Invertierung des Rohrzuckers im Mehle, nach denen diese nicht nur durch unmittelbar invertierende, Invertase abspaltende Bakterien erfolgt, sondern auch, und zwar vielleicht sogar in erster Linie, durch die in den mit Rohrzucker versetzten Mehlen vorhandenen Säurebildner herbeigeführt wird. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 149—52. 30/5. [9/5.] Kiel.) RÜHLE.

**F. Stietzel**, *Zuckerverschwendung bei der Herstellung zuckerhaltiger Backwaren*. Bei Backverss., die unter den in Bäckereien üblichen Bedingungen angestellt wurden, konnten Verluste von 8 und 11,5% des zugesetzten Zuckers festgestellt werden, bei ungünstigeren, aber in der Praxis immerhin noch möglichen Bedingungen 24,7 u. 27,8%. Bei Zuckerbestst. in Brot ist das colorimetrische Verf. ganz unbrauchbar, weil ein großer Teil des Rohrzuckers im fertigen Brote als Invertzucker vorhanden ist (vgl. vorst. Ref.). (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 152—53. 30/5. [12/5.] Kiel.) RÜHLE.



**Julius Tóth**, *Weitere Untersuchungen über den Gehalt ungarischer Cserbltabake an freiem und gebundenem Nicotin.* (Vgl. Chem. Z. 34. 10; C. 1910. I. 756.) Der Vf. hat eine größere Anzahl Cserbltabakproben vom Jahre 1913 auf Nicotinhalt unters. Aus den Untersuchungsergebnissen ist zu ersehen, daß die 1913 gebauten Tabake nicotinarm sind, und daß der Unterschied gegen die früher untersuchten sehr groß ist. Das Verhältnis des freien Nicotins zum Gesamtnicotin beträgt im Mittel 28%. (Chem. Ztg. 39. 349. 8/5.) JUNG.

## Medizinische Chemie.

**C. W. Broers**, *Die bakteriologische Diagnose der Diphtherie.* Im Zentrallaboratorium zu Utrecht wird das von den Ärzten eingesandte Material auf LÖFFLER-SCHEM Serum bebrütet, und werden die diphtherieverdächtigen Kolonien oder bei deren Fehlen einzelne Teile der Platte nach 18–24 Stdn. durch Färbung nach dem Verf. NEISSER-GINS geprüft. Die verschiedenen anderen Methoden zur Charakterisierung der echten Diphtheriebacillen — Züchtung auf anderen spezifischen Nährböden, Färbung nach GRAM, Säurebildung aus Glucose, serologische Rkk. — erhöhen die Sicherheit der Diagnose nicht in dem Grade, daß der vermehrte Zeitaufwand gerechtfertigt erscheint. Nur die Prüfung auf Fähigkeit zur B. von Toxin durch Verimpfen von in bestimmter Weise entnommenem Material auf Meerschweinchen für sich und zweckmäßig auch nach vorheriger Injektion von Antitoxin erscheint wertvoll. Entscheidend ist aber auch hierbei nur das positive Ergebnis, ein negatives kann trügen. Über den Wert von Massenunterss. zur Entdeckung gesunder Bacillenträger spricht sich Vf. sehr skeptisch aus. (Folia microbiologica. Holländische Beiträge zur gesamten Mikrobiologie 3. Heft 3. Mai. [15/1.] Sep. v. Vf. 13 SS. Utrecht. Zentrallab. f. öffentl. Gesundheit.) SPIEGEL.

**H. Schornagel**, *Beitrag zur Wertbestimmung der Tuberkulinprobe beim Huhn nach van Es und Schalk.* (Mit Tafel.) Während die Verss. mit gewöhnlichem Tuberkulin eine Erkennung der Geflügeltuberkulose nicht ermöglichen, haben VAN ES und SCHALK (Bulletin Nr. 108 of the North Dakota Agricultural Experiment Station. April 1914) ein Verf. zur Diagnose mittels eines aus Vogeltuberkelbacillenkulturen gewonnenen Tuberkulins, das intracutan injiziert wird, angegeben. Die Nachprüfung ergab den erheblichen Wert der Probe. Unter 10 Verss. mit 5 gesunden und 5 tuberkulösen Hühnern ergaben jene durchweg richtiges Resultat, diese mit einer Ausnahme, wo die Tuberkulose sehr jung und geringgradig, vielleicht erst nach der Prüfung eingetreten war. (Folia microbiologica. Holländische Beiträge zur gesamten Mikrobiologie 3. Heft 3. Mai. [Februar.] Sep. v. Vf. 7 SS. Utrecht. Patholog. Inst. d. Reichstierarzneischule.) SPIEGEL.

**Manfred Damask**, *Über die diagnostische Verwertbarkeit der Oxyproteinsäurebestimmung bei Carcinom.* Mit Hilfe des von E. FREUND (Ztschr. f. physiol. Ch. 36. 401; C. 1902. II. 1435) angegebenen Verf. zur Best. der Oxyproteinsäure wurden 121 Fälle untersucht. Bei nicht carcinomatösen Individuen schwankte der Prozentgehalt des Oxyproteinsäurestickstoffs zwischen 1,5 und 2,7% des Gesamt-N. Höhere Werte wurden nur bei Graviden und schwer tuberkulösen gefunden. Von 76 untersuchten Nichtcarcinomatösen und Nichtgraviden reagierten nur 5 Fälle (davon waren 4 Tuberkulöse) im Sinne eines Carcinoms. Dagegen zeigten von 42 sicheren Carcinomfällen 35 einen Gehalt an Oxyproteinsäure von 2,8–4,7%. Die Best. der Oxyproteinsäure ist darum besonders bei positivem Ausfall der Rk. als

ein wertvolles Mittel zur Diagnose des Carcinoms zu betrachten. (Wien. klin. Wchschr. 28. 499—502. 13/5. Wien. K. K. Krankenanstalt Rudolfstiftung.) BORINSKI.

**Constantin Delta**, *Über die Wassermannsche Reaktion beim Flecktyphus*. Die Rk. war fast stets positiv, wenigstens gegen das Deferveszenzstadium hin, auch wenn sie im Fieberstadium negativ gewesen war; nach einiger Zeit, anscheinend höchstens nach 2 Monaten, wird sie dann wieder negativ. In zweifelhaften Fällen kann sie diagnostisch von Wert sein, besonders bei Beginn oder Ende einer Epidemie. Absolut spezifisch ist sie hier so wenig wie bei anderen Krankheiten, denn sie konnte ebensogut mit syphilitischem wie mit Typhusantigen hervorgerufen werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 50—54. 14/5. Alexandria. Lab. f. Hygiene.) SPIEGEL.

**P. Gensler**, *Analytische Untersuchungen bei kombinierter Magnesiumneuronalhypnose*. An Kaninchen wurde die Verteilung des Mg u. des Neuronal im Gehirn bei kombinierter Anwendung der beiden Substanzen untersucht. Bei einmaliger Mg-Narkose ist weder bei Kaninchen, noch bei Hunden eine Vermehrung des normalen Mg-Gehaltes im Gehirn nachweisbar. Bei der kombinierten Mg-Neuronalhypnose enthält das Gehirn fast genau denselben Prozentsatz an Neuronal wie bei einfachem Neuronal Schlaf. Die Durchlässigkeit der Zellmembranen für Neuronal wird somit durch eine vorausgehende Mg-Injektion nicht verändert. In bezug auf die funktionellen Ergebnisse wurde weder ein schnellerer Eintritt, noch eine wesentliche Vertiefung des eigentlichen Schlafes nach vorhergehender Mg-Injektion gegenüber dem eigentlichen Neuronal Schlaf beobachtet. Dagegen ist die Muskellähmung ausgeprägter, die Tiere fühlen sich weniger gut, die narkotischen Wrkgs. sind deutlicher, die Erholung ist langsamer nach der Kombinationsnarkose. Es scheint somit analytisch wie funktionell eine reine Additionswrkg. vorzuliegen.

Der Gehalt des Magendarmkanals an Neuronal erscheint bei der kombinierten Mg-Neuronalhypnose verstärkt. Es fanden sich durchschnittlich 22,3% des dargebrachten Neuronal im Magendarm gegenüber 6,5% bei alleiniger Verabreichung von Neuronal. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 317—30. 14/5. Zürich. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

**Masakazu Hashimoto**, *Fieberstudien*. I. Mitteilg. *Über die spezifische Überempfindlichkeit des Wärmestanzentrums an sensibilisierten Tieren*. Mittels einer neuen Methode gelingt es bei Umgehung der Blutbahn, beliebig kleine Serummengen in der Gegend des Wärmestanzentrums bei Kaninchen u. Meerschweinchen einwirken zu lassen. Während bei normalen Tieren die intracerebrale Einspritzung geringer Mengen (0,2 ccm) Pferdeserums oder 0,9%ig. NaCl-Lsg. ohne Einfluß auf die Körpertemp. ist, bewirkt bei sensibilisierten Kaninchen 0,2 ccm Pferdeserum einen typischen Temperatursturz. Eine intracerebral gut wirksame Pferdeserummengung (0,02—0,2 ccm) bleibt, intravenös injiziert, ohne Einfluß auf die Körpertemp. oder bewirkt eine ganz leichte Steigerung derselben; erst durch größere Gaben von 2 bis 3 ccm Serum kann man auf intravenösem Wege eine mit der intracerebral erzeugten vergleichbare Temperatursenkung herbeiführen.

Durch intracerebrale Zufuhr des Pferdeserums in die Wärmestanzungsgegend in weit geringer Dosis (0,0005—0,01 ccm) tritt ein mehr oder minder ausgeprägter Fieberanstieg (0,8—1,35°) auf, während bei intravenöser Injektion die 10—30 fache Pferdeserummengung (0,005—0,03 ccm) nötig ist, um einen fast gleichen Effekt zu erzielen. Die Temperaturänderungen (Temperatursturz u. Fieber), welche sowohl nach intracerebraler als auch nach intravenöser Applikation des Pferdeserums bei sensibilisierten Tieren erzeugt werden, können durch den sog. Zwischenhirnstich

völlig unterdrückt werden. Die intracerebral erzeugten Temperaturänderungen sind streng spezifisch, sie treten nur dann auf, wenn das zugehörige Antigen injiziert wird. Die erwähnten Rkk. des Wärmecentrums treten nur bei sensibilisierten, nicht bei immunen Tieren auf. Wiederholt behandelte sensibilisierte Tiere werden refraktär u. verhalten sich wie immune. Sämtliche Tatsachen führen zur Annahme, daß das Wärmecentrum selbst, bzw. die dasselbe darstellenden Ganglienzellen, durch die Vorbehandlung mit artfremdem Eiweiß streng spezifisch sensibilisiert worden sind. Die nach intracerebraler Zufuhr des zugehörigen Antigens erzeugten Temperaturänderungen sind auf die spezifische Überempfindlichkeit des Temperaturzentrums zurückzuführen und wesensgleich dem anaphylaktischen Temperatursturz u. anaphylaktischen Fieber, die durch intravenöse Antigeninjektionen hervorgerufen werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 370—93. 14/5. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

Masakazu Hashimoto, *Fieberstudien, II. Mitteilung. Über den Einfluß unmittelbarer Erwärmung und Abkühlung des Wärmecentrums auf die Temperaturwirkungen von verschiedenen pyrogenen und antipyretischen Substanzen.* In Übereinstimmung mit den Angaben von BARBOUR (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 70. 1; C. 1912. II. 2130) wurde festgestellt, daß Wärme ein zentral wirkendes Antipyreticum ist, während Kälte hingegen ein „Kältefieber“ erzeugt. Auf das Fieber, welches durch die bekannten Sympathicusgifte *Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin, Adrenalin, Ephedrin* verursacht wird, hat die Abkühlung und Erwärmung der Wärmecentren keinen Einfluß, ebensowenig auf das durch größere *Cocaingaben* erzeugte Fieber, während ein durch kleine Dosen erzeugtes *Cocainfieber* noch beeinflussbar ist. Bei den genannten „Fiebern“, die also durch thermische Reizung des Wärmecentrums nicht beeinflussbar sind, handelt es sich demnach um eine direkte chemische Reizung der Wärmecentren unter sekundärer automatischer Hemmung der Kühlzentren.

Sowohl Kälte- als auch Wärmeapplikation auf das Wärmecentrum sind imstande, dasjenige Fieber zu beeinflussen, welche durch die intravenöse Injektion abgetöteter Typhusbacillen oder NaCl-Lsg. bedingt ist, ebenso das anaphylaktische Fieber. Das durch Typhustoxin, NaCl und Anaphylaxie erzeugte Fieber ist demnach der Ausdruck einer gesteigerten Erregbarkeit der Wärmecentren. Die Wrkg. von Antipyrin und Na-Salicylium wird durch Einw. von Wärme auf das Zentrum verstärkt, durch Kälte ausgeglichen. Diese beiden Antipyretica schwächen danach primär die Erregbarkeit der Wärmecentren unter sekundärer Tonuserhöhung in den Kühlzentren. Dagegen erweist sich während der Chininwrkg. die Wärmeapplikation als wirksam, die Kälteapplikation aber als völlig unwirksam, woraus sich schließen läßt, daß die fieberwidrige Chininwrkg. nicht so sehr durch Beeinflussung der Wärmecentren als durch andere Momente — unmittelbare anti-fermentative Stoffwechelhemmung — zustande kommt. Durch Morphinum in kleinen Dosen wird die Temperaturwirkung der Kälte und Wärme auf das Wärmecentrum stark abgeschwächt, in großen Dosen völlig aufgehoben. *Pikrotoxin, santoninsaures Na, Veratrin* und *Digitalin* scheinen die Wärmecentren nicht direkt zu betäuben, sondern indirekt zu hemmen, indem sie die antagonistischen parasymphatischen Kühlzentren primär und unmittelbar erregen. Beim *Campher* liegt der Angriffspunkt der antipyretischen Wrkg. wie beim Antipyrin in den Wärmecentren. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 78. 394—445. 14/5. Wien. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

W. v. Lingelsheim, *Zur Frage der Verwendbarkeit alkalischer Blutnährböden für die praktische Choleradiagnose.* Im Anschlusse an einen von JACOBITZ er-

statteten Bericht über 395 im Kgl. Hygienischen Institut in Beuthen ausgeführte Cholerauntersuchungen werden die Erfahrungen mit den Blutnährböden erörtert. Die mit Hilfe von Hämoglobin hergestellten Nährböden zeigen zwar früheres und üppigeres Wachstum als solche aus defibriniertem Blut, besitzen aber den Hauptvorzug, das Wachstum fremder Arten zurückzuhalten, in wesentlich vermindertem Masse. Dies gilt auch für den von BRAM in den Handel gebrachten Trockennährboden. Die PILONSche Modifikation des DIEUDONNÉschen Blutalkaliagars (Verwendung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  statt KOH) hat zwar nicht den angegebenen Vorzug, daß der Nährboden sofort verwendbar sei, wohl aber den, daß er nach 1- bis 2-tägigem Stehen in der Hitze sterilisiert werden kann u. dann anscheinend unbegrenzt haltbar ist. Dieser Nährboden wird daher bevorzugt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 108—10. 20/5. Beuthen. Oberschlesien.) SPIEGEL.

## Pharmazeutische Chemie.

J. Boes und H. Weyland, *Die chemisch-pharmazeutische Industrie*. Fortschritte und Neuheiten im Jahre 1914. (Chem. Ind. 38. 107—22. März und 146—65. April.) JUNG.

August Lanz, *Die Kresolseifenlösungen des Handels und des Deutschen Arzneibuches, Ausgabe IV und V*. Nach einer eingehenden Zusammenstellung der Geschichte u. Literatur berichtet Vf. über eigene Unterss. an 5 Kresolseifenlösungen nach D. A. B. V., 4 nach D. A. B. IV, die teils aus verschiedenen Quellen bezogen, teils selbst dargestellt waren, ferner von technischer Kresolseifenlösung zur Großdesinfektion, von Lysol, Betalysol, Bacillol, Kreolin u. 2 Ersatzpräparaten. Bei der Dest. mit W.-Dampf gehen freie Fettsäuren nur in sehr geringer Menge über. Das überdestillierte u. durch Ä. aufgenommene Kresol muß bei  $100^\circ$  1 Stde. lang getrocknet werden. Die Vorschrift des D. A. B. für die Best. des m-Kresols ist genauer zu fassen, dabei auf vorsichtiges Arbeiten u. Benutzung des Abzugs hinzuweisen. Die Prüfungsvorschriften sind ferner zu revidieren bezgl. Angabe über die D. der Kresolseifenlösung und Prüfung auf höher siedende KW-stoffe und Harzseife.

Die bakteriologische Unters., genau nach den Angaben von SCHNEIDER (Desinfektion 5. 89; C. 1912. II. 50) ausgeführt, zeigte, daß der chemische Befund für die Wirksamkeit nicht ausschlaggebend ist. Sogar ein den Anforderungen des D. A. B. gar nicht entsprechendes Präparat erwies sich als gut. Die Präparate nach D. A. B. IV waren im allgemeinen wirksamer als die nach D. A. B. V, dessen Vorschrift deshalb zugunsten der billigeren früheren verlassen werden sollte. Jenen etwa gleichwertig war Lysol, etwas zurückstehend Betalysol u. Bacillol, die aber auch als billig u. brauchbar bezeichnet werden. Die technische Kresolseifenlösung hatte ebenso gute Wrkg. wie ein Präparat nach D. A. B. IV der gleichen Fabrik, obwohl sie statt der Fettsäuren ein braunes Harz zeigte. Gut war Kreolin, eins seiner Ersatzpräparate, entsprechend höherem Gehalte an Kresolen, noch besser, das andere, entsprechend dem chemischen Befunde, auffallend schlecht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 76. 206—33. 20/5. Berlin. Pharmakolog. Inst. der Kgl. Tierärztl. Hochschule.) SPIEGEL.

A. Heiduschka, *Über ein Arsenpräparat*. Bei der Unters. eines Arseneisenpräparates (Originalpackung einer deutschen chemischen Fabrik) fand Vf. mehr als die doppelte Menge As, als angegeben war. (Apoth.-Ztg. 30. 213. 21/4.) DÜSTERBEHN.

## Agrikulturrechemie.

Frank K. Cameron, *Bodenkolloide und Bodenlösungen*. Vf. zeigt, daß die Bodenchemie als ein Zweig der Kolloidchemie betrachtet werden kann, vorausgesetzt, daß ein Kolloid als eine hinreichend geteilte Phase, in der die Oberflächenerscheinungen vorherrschend sind, aufgefaßt wird. Die Beziehung der Oberflächentension gasförmig-flüssig zu der Oberflächentension fest-flüssig ist das wichtigste zu untersuchende Problem für eine klare Erfassung der Wirksamkeit der Bodenkolloide. Eine notwendige Folge der Kolloidkonstitution des Bodens ist, daß sehr kleine Änderungen in der Konzentration der Bodenslgg. relativ großen Änderungen in der Zus. der festen Phasen entsprechen, resp. daß diese von den Bodenmineralien herkommen. (Journ. of Physical Chem. 19. 1—13. Jan. Washington, D. C. Lab. für Bodenunters., Bureau of Soils, U. S. Departement of Agriculture.) GROSCHUFF.

J. K. Greisenegger, *Bleinitrat als katalytischer Dünger für Zuckerrübe*. Die Versuchsbedingungen entsprachen im allgemeinen den bei den Verss. des Vfs. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 44. 14; C. 1915. I. 800) über den Einfluß der Reihenorientierung gewählten Bedingungen; es wurden 4 oder 10 kg Bleinitrat auf den ha neben Superphosphat u. 40%ig. Kaliumsalz verwendet. Die Verss. ließen die Wirkungslosigkeit der Bleinitratdüngung unter den gewählten Versuchsbedingungen erkennen, die sich übrigens von der ortsüblichen Feldkultur kaum irgendwie unterschieden. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 44. 91—96. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) RÜHLE.

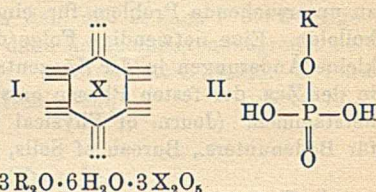
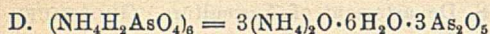
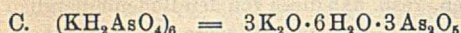
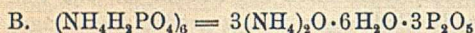
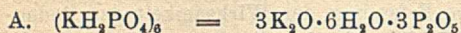
Costantino Gorini, *Die Ernährung des Milchviehs und die hygienische Produktion der Milch*. (Erfordernis einer bakteriologischen Kontrolle der Futtermittel.) Vf. bespricht unter Hinweis auf seine früheren Veröffentlichungen hierüber (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 42. 261 u. 582; C. 1915. I. 567 u. 626) den schädlichen Einfluß einiger Futtermittel auf die Beschaffenheit der Milch, der wesentlich auf Mikrobentätigkeit zurückzuführen ist, die Wege, auf denen die Verschmutzung zustande kommt, und die Mittel, die geeignet sind, ihr vorzubeugen. Die bakteriologische Kontrolle der Futtermittel ist geeignet, die Einw. der Futtermittel auf die Darmfunktionen u. die Güte der Milch beurteilen zu können. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 44. 129—33. 1/5. Mailand. Bakteriolog. Inst. a. d. Kgl. Landw. Hochschule.) RÜHLE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

A. Schoenflies, *Über Krystallstruktur*. Da die von W. H. BRAGG und W. L. BRAGG für einzelne Krystalle angegebenen eigenartigen Strukturen die allgemeine Strukturtheorie der Krystallsubstanz in den Vordergrund des Interesses gerückt haben, untersucht Vf., wie sich die neueren Auffassungen in den Rahmen der mathematischen Theorien einordnen. Die BRAGGSchen Strukturen bestätigen GROTHS Auffassung, daß jede Krystallsubstanz in der Weise aus einer endlichen Zahl regelmäßiger Punktsysteme besteht, daß jedes der letzteren von lauter chemisch und strukturell gleichwertigen chemischen Atomen gebildet wird. Die Erörterung ergibt, daß dem mathematisch entwickelten Fundamentalbereich ein gewisser Atomkomplex entspricht, der vom Vf. früher als die konstituierende Molekel des strukturellen Aufbaues bezeichnet wurde. Am Diamant, Chlorkalium und an der Zinkblende wird gezeigt, daß die Resultate der allgemeinen mathematischen Theorie die Best.

der Struktur gestatten und also ein wertvolles Hilfsmittel für ihre Konstruktion abgeben. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 545—69. 11/5. Frankfurt a. M.) ETZOLD.

W. Asch und D. Asch, *Die topischen Parameter im Lichte der Stereo-Hexit-Pentit-Theorie*. Die topischen Parameter werden durch Kombination der krystallographischen Parameter mit dem Molekülvolumen erhalten und geben die relativen Entfernungen der Moleküle an. MUTHMANN hat die topischen Achsenverhältnisse der Salze:



bestimmt. In den Formeln A., B., C. und D. sind die Minima der Molekulargewichte dieser Salze im Sinne der Stereo-Hexit-Pentit-Theorie angegeben. Die Strukturformel dieser Salze würde demnach die oben unter I. angegebene sein,  $\text{R} = \text{K}, \text{NH}_4$ . Die Striche mit Punkten bezeichnen die OK-, die ohne Punkte die OH-Gruppen,  $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ . Aus Formel I. ergibt sich: a. Der Abstand der Atomkomplexe des Krystallmoleküls muß sich im Krystall nach allen Richtungen gleichmäßig verändern, wenn im Kern sämtliches P durch As oder As durch P substituiert wird, da die Bindekräfte zwischen den vertikalen und den horizontalen Achsen in diesem Falle gleichmäßig beeinflusst werden. b. Der Abstand der Atomkomplexe des Krystallmoleküls kann nur in der Richtung einer Achse (der Vertikal-, bezw. Hauptachse) sich verändern, wenn im Salze (P- oder As-Salz) das K durch  $(\text{NH}_4)$  oder umgekehrt ersetzt wird, da diese Atome in der Richtung der Vertikalachse (Hauptachse) gelagert sind. — Überraschenderweise werden diese Konsequenzen der Theorie durch die Ergebnisse der Studien MUTHMANNs völlig bestätigt. Nach denselben erhalten die in Rede stehenden Verb. die Formeln  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{AsO}_4$ , und besteht die Annahme, daß die OK-, bezw.  $\text{ONH}_4$ -Gruppen und das restierende O-Atom, sowie die OH-Gruppen symmetrisch in der Hauptsymmetrieebene an die P-Atome angelagert sind. Aus der von VAN'T HOFF gegebenen Strukturformel (oben unter II.) für die Daten W. MUTHMANNs lassen sich des letzteren Ergebnisse a priori nicht ableiten, außerdem erlaubt diese Formel nicht, einen Zusammenhang zwischen analogen Erscheinungen zu finden. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 587—89. 11/5.) ETZOLD.

Roman Grengg, *Über Ätzung von Gips mit konzentrierter Schwefelsäure*. Ergebnisse: Die Auflösung des Gipses in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  setzt momentan mit der B. einer übersättigten Lsg. von  $\text{CaH}_6(\text{SO}_4)_4$  ein, gleich darauf erscheinen Aggregate, die höchstwahrscheinlich mit  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  identisch sind. Der Lösungsprozeß geht vorwiegend unter B. des monoklinen  $\text{CaH}_6(\text{SO}_4)_4$  vor sich, daneben entsteht noch, besonders bei Mangel an S., das saure Salz  $\text{CaH}_2(\text{SO}_4)_2$ . Nach einer gewissen Zeit erlahmt der Auflösungsprozeß, indem scharf begrenzte, allmählich größer werdende Löcher in der die Auflösung vermittelnden Deckschicht von saurem Ca-Sulfat entstehen. Jedem Loch entspricht ein Ätzschild. Man kann die Schilder künstlich durch Durchlöchern der Deckschicht im geeigneten Zeitpunkte erzeugen. Bei zu langer Einw. der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf den Gips macht sich bloß mehr die wasserentziehende Wrkg. der S. geltend, die aber mit der B von charakteristischen Verwitterungsflecken beginnt u. mit der Umwandlung des ganzen Krystalls in wasser-

freies  $\text{CaSO}_4$  (aus dem die Flecken bestehen) endet. Alle Schilder sind nach einer Ebene, die einer Fläche (507) nahekommt, seitlich zusammengedrückt, senkrecht zu dieser Ebene herrscht die größte Löslichkeit für konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Gestalt der Ätzschilder ist von der Lage der Fläche während der Ätzung stark abhängig. Die für jede Fläche bei horizontaler Lage derselben erhaltenen Schilder sind für die betreffende Fläche charakteristisch, und hängt deren Gestalt mit der Löslichkeit der Fläche in verschiedenen Richtungen aufs engste zusammen. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 33. 201—26. Wien.) ETZOLD.

Artur Scheit, *Die Einschlüsse im Sodalithtephrit des Weschener Berges*. Als sekundäres Mineral fand sich der aus dem böhmischen Mittelgebirge noch nicht bekannte *Coelestin*. Als enallogene Einschlüsse werden Granit, Aplit, Gneis, Sandstein und ein Orthoklasaggregat, als homöogene basische Ausscheidungen, nämlich Gemenge von Apatit und Erz, Titanit, Pyroxen (kleine unregelmäßige Körner), Hornblende (bis 1 cm große Spaltflächen zeigend) und Natrolith, beschrieben. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 33. 227—43. Tetschen-Liebwerd.) ETZOLD.

Eberhard Rimann, *Über Kimberlit und Alnöit in Brasilien*. Die Kimberlite von Nordamerika, Deutsch-Südwestafrika, Südafrika und Indien weisen, abgesehen von Olivin, Glimmer u. allenfalls Pyroxen, eine recht verschiedene Mineralführung auf, daher sind Schlüsse aus den schweren, den Diamant begleitenden Mineralien auf die Rekonstruktion und das Auffinden des Muttergesteins sehr unsicher. Vf. beschreibt die Ganggesteine, welche beim Bau eines den Gneis der Serra das Lages, 100 km westlich von Rio de Janeiro, durchörternden Tunnels aufgefunden wurden, nämlich Pegmatit, Granit, Diabas, Pikritporphyr, Kimberlit, Alnöit. In dem *Kimberlit* herrschen Olivin und Biotit gegenüber dem diopsidischen Pyroxen, dem Eisenerz (Ilmenit) und dem spärlichen Apatit vor, sekundär sind Titanit, Rutil, Calcit, Serpentin, Chlorit, Perowskit(?); wahrscheinlich war auch eine Glasbasis vorhanden. Am nächsten steht dieser Kimberlit dem von Arkansas, welcher mehr Perowskit enthält, die Armut an Perowskit und relative Häufigkeit von Apatit hat er mit dem indischen gemein. Der porphyrische *Alnöit* hat als wesentliche Gemengteile Olivin, Biotit, Melilith, Pyroxen, ein Eisenerz und Apatit, akzessorisch sind Chromit, Zirkon, Pyrit, sekundär Perowskit, Titanit, Carbonate, Serpentin u. Opal. Wegen der übrigen Gesteine sei auf das Original verwiesen. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 33. 244—62. Rio de Janeiro.) ETZOLD.

S. Radcliff, *Über die Abscheidung von Aktinium und Ionium aus dem Olyerz*. Bei der Isolierung von *Aktinium* und *Ionium* aus dem in Olyer, S.-Australia, vorkommenden Erz handelt es sich hauptsächlich um die Trennung dieser Elemente von den seltenen Erden. Um Ioniumpräparate zu erhalten, wurde Thorium abgeschieden und gereinigt. Aktinium wird fast quantitativ mit den Sulfaten von Blei und Barium abgeschieden. Das bei der Isolierung von Radium erhaltene Gemisch von Blei- und Bariumsulfat, Eisenoxyd, Kieselsäure, Titanoxyd und seltenen Erden wird mit einem Überschuß an Ätznatron, das etwas Natriumcarbonat enthält, geschmolzen, die Schmelze wird mit h. W. ausgezogen, der unl. Rückstand wird unter Druck mit Natriumcarbonat, der Carbonatrückstand mit verd. HCl behandelt und die Lsg. zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mit W. aufgenommen und  $\text{SiO}_2$  abfiltriert. Die Lsg. wird mit gasförmiger HCl gesättigt, und Ra und Ba quantitativ gefällt. Die Lsg. enthält die Aktiniumverbb. Sie wird zur Trockne eingedampft, um den Überschuß von HCl zu vertreiben. (Chem. News 111. 59—60. 29/1. 1915. [19/11. 1914]. Dunheved, Alexandra Street. HUNTERS Hill N. S. W.) JUNG.

**C. Perrier**, *Über den Schwefel von Zonda-(S. Juan) (Argentinien)*. Vf. untersucht kristallographisch ein besonders flächenreiches Stück dieses Minerals aus der mineralogischen Sammlung der Universität Turin. Nach seinen Lagerverhältnissen ist nicht, wie sonst vielfach bei flächenreichem S, vulkanischer Ursprung oder B. aus Schwermetallsulfiden anzunehmen; vielmehr ist der S wahrscheinlich durch Zers. S-haltiger Wässer entstanden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 622—25. 19/4. Turin. Mineralog. Inst. d. Univ.) BYK.

**E. Quercigh**, *Über die Wirkung des Hauerits auf Silber und Kupfer*. (Vgl. A. BEUTELL, Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1913. 758; C. 1914. I. 570.) Die Schwärzung von Ag u. Cu durch Hauerit tritt auch bei Ausschluß der Luft durch Toluol hervor, unter welchem die Flächen des Metalls und Krystals poliert werden, und unter dem sie miteinander in Berührung bleiben. In diesem Falle ist also eine Mitwirkung der Luft ausgeschlossen, und es muß sich handeln um 1. eine Rk. in fester Phase zwischen Hauerit und Ag, bzw. Cu, oder 2. um einen Transport des S. durch das lösende Toluol von Hauerit zum Metall oder 3. um Ggw. von freiem S oder H<sub>2</sub>S in dem Mineral. Annahme 3. fällt weg, da die Wrkg. auf Ag auch nach längerem Waschen des Hauerits mit Toluol fortbesteht, Annahme 2. da sich im Toluol nach inniger Berührung mit dem Hauerit kein S nachweisen läßt. Vf. neigt daher zu der ersten Annahme. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 626—31. 19/4. Turin. Mineralog. Inst. d. Univ.) BYK.

**A. Franzénau**, *Über den Calcit von Diósgyőr*. Auf Klüften eines Jurakalkes sitzende und daher nur an einem Ende frei ausgebildete Krystalle werden eingehend kristallographisch beschrieben. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 570—77. 11/5. Budapest.) ETZOLD.

**Karl Zimányi**, *Arsenopyrit und Bournonit von Rozsnyó*. Der *Arsenopyrit* enthält außer den gewöhnlichen Gemengteilen noch Ni, Co und etwas Pb u. ist entweder auf Spateisensteinen auf- oder in derbes Fahlerz eingewachsen. Im ersteren Falle bildet er dünne Prismen oder Nadeln, im letzteren Prismen und Pyramiden, selten auch dicktafelige Zwillinge nach {110}. D.<sup>11</sup> 6,1. — Der *Bournonit* sitzt auf Siderit und bildet kleine, dicke, im frischen Zustande stark glänzende Tafeln. Die Winkelmessungen an beiden Mineralien sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 578—83. 11/5. Budapest.) ETZOLD.

**W. Asch** und **D. Asch**, *Die Konstitution des Zinnwaldits und Kryophyllits im Lichte der Stereo-Hexit-Pentittheorie*. Für den *Zinnwaldit*, dem CLARKE zwei sehr komplizierte Formeln gegeben hat, erhalten Vf. die folgende einfachere Formel  $K_{10}Li_{10}H_4Mn^{IV}Fe^{II}Al_{30}Si_{36}F_{20}O_{112}$ . Die Konstitutionsformel, welche sich ergibt, wenn in einer Alumokieselsäure,  $nH_2O \cdot 2(5Al_2O_3 \cdot 18SiO_2)$ , ein Teil des H durch Basisatome und ein Teil der O-Atome durch F ersetzt wird, ist im Original einzusehen. Der *Kryophyllit* besitzt nach RIGGS Analyse statt der komplizierten CLARKESchen die einfache Formel  $H_3K_4Li_5Fe_{1,5}Al_{5,5}Fe_{0,5}^{III}F_6Si_{15}O_{43,5}$ . Das Mineral kann demnach von einer Alumokieselsäure,  $7,5H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 15SiO_2$ , hergeleitet werden, in der H und O zum Teil durch Basisatome, bzw. F ersetzt sind (Konstitutionsformel siehe im Original). (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 584—86. 11/5.) ETZOLD.

**Richard Lang**, *Ist Lublinit eine neue monokline Modifikation des Calciumcarbonats?* MÜGGE hat (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1914. 673; C. 1915. I. 23) in Abrede gestellt, daß der Lublinit des Vf. (N. Jahrb. f. Mineral., Beilageband 38. 121; C. 1914. II. 1063) eine neue Modifikation des CaCO<sub>3</sub> sein müsse. Dem gegen-



über führt Vf. aus, daß MÜGGE mindestens zum Teil keinen intakten Lublinit vor sich gehabt habe, und daß sich darauf alle angeblichen Verschiedenheiten von dem echten Lublinit zurückführen lassen. Die Gesamtheit der Beobachtungen an letzterem spricht für einen von dem der übrigen Calciumcarbonate abweichenden molekularen Aufbau. Nicht ausgeschlossen ist, daß er im Dunkeln von anaeroben Lebewesen abgeschieden sein kann, doch fehlt auch dafür zurzeit jeder morphologische oder chemische Beweis. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1915. 298—305. 15/5. Ludwigsburg.) ETZOLD.

**Ettore Artini**, *Über die Gegenwart von Monazit im Sand und Sandstein des südlichen Somalilandes*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 313; C. 1915. I. 1223.) In den Sandmassen der arabischen Wüste und in dem sogenannten nubischen Sandstein finden sich seltene kleine Körner eines Minerals, das dem Vf. Monazit zu sein schien. Die optischen Eigenschaften der Krystalle sprechen für die Vermutung, genügen aber nicht, sie zu beweisen. In einer etwas reichlicheren Menge, die wenigstens für eine qualitative Analyse ausreicht, findet sich das Mineral in einem besonderen schwarzen, magnetischen Sande. In diesem haben sich die schweren Bestandteile angesammelt; er hat die D. 4,90. Die Trennung der einzelnen Mineralien erfolgt hier auf magnetischem Wege durch fortgesetzte Fraktionierung. Die reinen, als Monazit angesprochenen Kryställchen sind schwerer als Methyljodid; sie wurden durch warme, konz. HCl in derselben charakteristischen Weise angeätzt wie brasilianischer Monazit. Mikrochemisch sind in der salzsauren Lsg.  $P_2O_5$  und Ce nachzuweisen; daneben sind Spuren von Th vorhanden. Vf. glaubt, daß der Monazit des magnetischen Sandes aus dem nubischen Sandstein herrührt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 555—58. 19/4.) BYK.

**H. Arlt und H. Steinmetz**, *Über ein neues Mineralvorkommen aus Brasilien*. Aus einem eben erst entdeckten Vorkommen bei Bom Jesus das Meiras im Süden der Provinz Bahia werden folgende Mineralien beschrieben: Quarz, Rutil, Hämatit, Martit, Pyrit, Magnesit, Dolomit, Xenotim, Monazit (mit Magnesit und Topas verwachsen), Beryll (in Quarz eingewachsen), Turmalin (hellgelblichgrün, grün, rot), Topas (hellrosa, um Monazit oder Magnesit herumgewachsen), Granat, Albit, Titanit. In einem Abschnitt über die Paragenesis macht ARLT wahrscheinlich, daß einer der wenigen bis jetzt bekannten Fälle vorliege, in denen ein Carbonat (Magnesit) zu den primären Ausscheidungen eines Eruptivmagmas gehört. (Ztschr. f. Kristallogr. 54. 590—606. 11/5. München.) ETZOLD.

**Federico Millosevich**, *Über einige Gesteine der Terra del Fuoco. II. Krystalline Schiefer*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. I. 1; C. 1915. I. 853.) Beschrieben werden: Cornubianitartiger Gneis, Hornfels, porphyroidartiger Phyllitgneis, epidotführender Chloritgneis, Glimmerschiefer, Chloritschiefer, Phyllit, Quarzit, Amphibolschiefer u. Amphibolit. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 24. 398 bis 404. 15/6.) ETZOLD.

## Analytische Chemie.

**G. A. Burrell und I. W. Robertson**, *Die Trennung von Äthan und Äthylen durch fraktionierte Vakuumdestillation bei niederen Temperaturen*. In Fortführung früherer Arbeiten (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1537; C. 1914. II. 802) ist die Trennung des Äthans vom Äthylen durch fraktionierte Vakuumdestillation bei niederen Temp. beschrieben. Die Apparatur ist die früher (loc. cit.) verwendete. (Journ. Amer. Chem. Soc. 37. 896—902. April. [15/2.] Pittsburgh.) STEINHORST.

**L. W. Winkler**, *Über die Darstellung der Normalsalzsäure*. Es wird das in Deutschland wenig bekannte Verf. von v. THAN (Mathemat. und naturwiss. Ber. aus Ungarn. 6. 127) zur *Darst. von Normalsalzsäure* mittels Kaliumbicarbonat als Grundsubstanz beschrieben. Das reinste käufliche Kaliumbicarbonat muß jedoch erst noch carbonat- und wasserfrei gemacht werden durch Zerreiben im Achatmörser und Aufbewahren im mit Chlorcalcium und  $\text{CO}_2$  gefüllten Exsiccators. Bei Darst. und Prüfung der n. HCl empfiehlt der Vf., nicht den aus den Atomgewichten berechneten Wert des Äquivalentgewichts, sondern den um etwa  $\frac{1}{1000}$  größeren, auf empirischem Wege bestimmten Wert zu benutzen. (Ztschr. f. angewandte Chemie 28. 264. 1/6. [17/2.] Budapest.) JUNG.

**Everend L. Bruce**, *Mikroskopische Untersuchung undurchsichtiger Mineralien*. Das Herrichten des Materials für mikrochemische Rkk. und die Ergebnisse derselben werden beschrieben und unter Zuhilfenahme der Härte u. des Striches die für die Best. wichtigen Eigenschaften einer Reihe opaker Mineralien tabellarisch zusammengefaßt. (Chem. News 111. 121—22. 12/3.) ETZOLD.

**C. van Wisselingh**, *Über die Anwendung der in der organischen Chemie gebräuchlichen Reaktionen bei der phytomikrochemischen Untersuchung*. (Mit 1 Tafel.) Es mangelt an zuverlässigen Rkk. u. besonders an einer systematischen Forschung nach solchen auf Grund der chemischen Eigenschaften der Pflanzsubstanzen. Als Beitrag zu dieser Forschung dient die vorliegende Mitteilung, die sich mit dem Nachweis von Chitin beschäftigt. Dieses selbst ist zu wenig empfindlich gegen Reagenzien, aber das durch Erhitzen der Objekte in zugeschmolzenen Röhrchen mit konz. KOH auf  $160^\circ$  daraus entstehende Chitosan gibt außer der früher (Jahrb. f. wiss. Bot. 31. 657) vom Vf. angegebenen Färbung mit J und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wie jetzt gefunden wurde, noch verschiedene andere, die wesentlich auf der durch seine basische Natur gegebenen Verbindungsfähigkeit beruhen. Es wurde festgestellt, daß Chitosan aus den Lsgg. der in W. l. Salze durch eine ganze Anzahl von Reagenzien, darunter den Alkaloidreagenzien, gefällt werden kann, und daß diese Fällungen auch innerhalb der tierischen und pflanzlichen Objekte entstehen. Dabei wird zugleich die Festigkeit dieser Objekte, die bei dem Prozeß der B. von Chitosan gelitten hatte, wieder größer. Sind die unl. Verb. gefärbt, so kann man auf diesem Wege nach Auswaschen das Chitosan direkt erkennen, so durch Pikrinsäure, Pikrolonsäure, Trinitronaphthol, Trinitrokresol und 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure. Farblose unl. Verb. können durch nachträgliche Behandlung des ausgewaschenen Präparats mit geeigneten Reagenzien in gefärbte übergeführt werden. Von solchen Verfahren werden empfohlen: Ferrocyanwasserstoffsäure, dann Ferrisalz; Ferricyanwasserstoffsäure, dann Ferrosalz; Phosphomolybdänsäure, dann  $\text{SnCl}_2$ . Es können auch noch Acylierungs- und Alkylierungsmethoden angewendet und mehrere Methoden kombiniert werden. — Die Violettfärbung, die Chitosan mit J und sehr verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gibt, verschwindet bei Zufügen von 66,5- oder 76%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; enthalten die Präparate cellulosehaltige Membranen, so färben sich diese hierbei blau. — Alle Methoden können durch vorübergehendes Erwärmen der Präparate in Glycerin bis auf  $300^\circ$  noch empfindlicher gemacht werden, da hierdurch störende Zellstoffe zersetzt werden. (Folia microbiologica. Holländische Beiträge zur gesamten Mikrobiologie 3. Heft 3. 34 SS. Mai. Groningen. Sep. v. Vf.) SPIEGEL.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Exogene Fällungen bei der histologischen Färbung*. Sucht man histologisch bestimmte Stoffe durch chemische Reagenzien nachzuweisen, so kommen bzgl. des Lagerungsortes jener Stoffe leicht Irrtümer vor. Es

gelingt nicht, ein in irgendeiner Gallerte gleichmäßig verteiltes Salz durch eine eindringende zweite Lsg. so zu fällen, daß der Nd. auch gleichmäßig verteilt ist. Denn sowie an der Peripherie die B. des Nd. beginnt, wandert von tiefer gelegenen Stellen etwas des l. Salzes nach dem Fällungsort hin. In manchen Fällen bleibt das Gallert- oder Gewebestück selbst ganz frei von Nd., der nur in der umgebenden Fl. entsteht. Ist das zutretende Reagens diffusibel, so hängt es vom Verhältnis seiner Konzentration zu der des in der Gallerte gel. Stoffes ab, ob der Nd. außerhalb oder innerhalb entsteht, z. B. bei der Rk. zwischen NaCl u. AgNO<sub>3</sub>. Manche Reagenzien, z. B. Molybdänsäure, diffundieren aber überhaupt nicht. Zwischen der exogenen u. der endogenen Fällung steht die perigene, bei der der Nd. auf eine sehr dünne Oberflächenschicht beschränkt bleibt. Es werden verschiedene Irrtümer angeführt, die durch Nichtberücksichtigung dieser Verhältnisse entstanden sind. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 31. 466—71. 6/5. [6/1.]) SPIEGEL.

**Otto Nolte**, *Über die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl*. (1. Mittlg.) Zur Klärung der Frage, welche Rolle die einzelnen zur *N-Best. nach Kjeldahl* verwendeten Stoffe spielen, wurden abgewogene Mengen organischer Substanzen teils mit 50 ccm Phenolschwefelsäure, 5 g Kaliumsulfat und einem Tropfen Hg, teils mit den gleichen Mengen dieser Reagenzien und 5 g Rohrzucker versetzt. Die Ergebnisse der Ammoniaktitrationen sind in einer Tabelle zusammengestellt. Eine theoretische Erörterung über das Verhalten der organischen Substanz bei der Ammoniakbildung stellt der Vf. in Aussicht. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 259—62. 24/4. Göttingen.)

JUNG.

**H. Beckleben**, *Quantitative Bestimmung des Phosphorwasserstoffs*. Die gasvolumetrische Analyse von Gemischen aus Wasserstoff und Phosphorwasserstoff gibt mit einer Reihe von Reagenzien untereinander befriedigend übereinstimmende Resultate. Als gute Absorptionsfl., bei denen durch direkte Ablesung der Volumänderung der Gehalt an Phosphorwasserstoff ermittelt werden kann, sind zu nennen:  $\frac{1}{2}$ -n Jodjodkaliumlg., Hypochlorit, Hypobromit, konz. Jodat,  $\frac{1}{1}$ -n Silbernitratlg., Mercurisalze, Mercurosalze. Ebensogut und zum Teil noch schneller absorbieren: Chlorwasser (0,16%), gesättigtes Bromwasser, angesäuerte  $\frac{1}{2}$ -n. Bromid-Bromatlg., ammoniakalisches Silber, salzsaures Kupfer, saure  $\frac{1}{2}$ -n. Permanganatlg., doch ist bei diesem nach erfolgter Absorption des Phosphorwasserstoffs noch eine Absorption (von Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl, O<sub>2</sub>) mit einem anderen Reagens erforderlich, bevor die endgültige Ablesung erfolgen kann. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 241—52. 24/4. Lab. f. angew. Chemie und Pharmazie. Univ. Leipzig.)

JUNG.

**Georg Incze**, *Über eine handliche Methode zur Kupfersulfatbestimmung in Kupfervitriolen des Handels*. Für die *Kupfersulfatbest. in Kupfervitriolen* hat sich das Verf. von ZECCHINI (Staz. sperim. agrar. ital. 32. 117; C. 99. I. 1085) als sehr brauchbar erwiesen. Es empfiehlt sich aber, die Jodlg. fünffach verdünnter anzuwenden als vorgeschrieben, damit man genauere Werte erhält. Die Ggw. von Fe übt keinen Einfl. auf die Best. aus. (Ztschr. f. anal. Ch. 54. 252—55. 24/4. Agrik.-chem. Lab. Chem. Reichsanst. Budapest.)

JUNG.

**J. M. Johlin**, *Eine Methode zur Trennung und Identifizierung gewisser homologer  $\alpha$ -Diketone*. Trennungsvers. der Nickelsalze von *Methylglyoxim*, *Dimethylglyoxim* u. *Methyläthylglyoxim*. Das Salzgemisch wird mit trockenem Ä. extrahiert. In Lsg. befindet sich das gesamte Nickelsalz des Methyläthylglyoxims mit Spuren des Nickelsalzes des Methylglyoxims. Die äth. Lsg. wird auf 50 ccm eingeengt u. mit dem gleichen Volumen 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geschüttelt, bis die gelbe Färbung des Ä.-Extraktes, sowie des ausgefallten Nd. verschwunden ist. Die äth. Lsg. enthält

die freien Glyoxime, während die saure Lsg. Nickelsulfat enthält. Durch Verdunsten des Ä. u. Umkrystallisation aus W. erhält man Methyläthylglyoxim vom F. 171°, wodurch *Acetylpropionyl* identifiziert ist. Der bei der Ä.-Extraktion erhaltene Rückstand wird mit verd. Ammoniak geschüttelt. Nach dem Filtrieren wird das Filtrat mit verd.  $H_2SO_4$  angesäuert, bis die Lsg. farblos ist. Die saure Fl. wird mit Ä. extrahiert. Das aus dem Ä. erhaltene Methylglyoxim wird durch Lösen in sehr schwach ammoniakalischem W. u. Zusatz von Nickelchlorid von Spuren von Dimethylglyoxim getrennt. Die Rk. wird bis zur völligen Entfernung des Dimethylglyoxims fortgesetzt. Die wieder angesäuerte Lsg. ergibt durch Extraktion mit Ä. Methylglyoxim, welches nach der Sublimation den F. 155—156° hat, wodurch *Methylglyoxal* identifiziert ist. Der Rückstand der Ammoniakbehandlung wird mit 50 cem 5%ig.  $H_2SO_4$  und 50 cem Ä. geschüttelt. Durch Verdunsten des Ä. resultiert Dimethylglyoxim, aus W. umkrystallisiert F. 234—235°, wodurch *Diacetyl* identifiziert ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 892—96. [25/1.] Syracuse. Univ. Chem. Lab.)

STEINHORST.

N. O. Engfeldt, *Der Acetonnachweis nach Frommer*. (Vgl. Skand. Arch. f. Physiol. 32. 253; C. 1915. I. 574) FROMMER benutzt zum Nachweis des Acetons, dessen Fähigkeit, mit Salicylaldehyd in Anwesenheit von Alkalihydrat ein rotgefärbtes Kondensationsprodukt, Bis-o-oxydibenzalacetone, zu bilden. (Berl. klin. Wchschr. 42. 1008.) Zur Ausführung der Rk. werden 10 cem Harn mit 1 g festem KOH. versetzt und — ohne die Lösung abzuwarten — mit etwa 10—12 Tropfen Salicylaldehydsg. (1 + 10 A.) auf 70° erwärmt. Beim Vorhandensein von Aceton bildet sich am Boden an der Berührungsstelle der beiden Substanzen ein purpuroter Ring. — Vf. gibt eine Abänderung des geschilderten Verf. an, indem er zu 10 cem Hardestillat 5 g festes KOH. sowie 5 Tropfen konz. Salicylaldehyd zusetzt, die Mischung in ein auf 50° erwärmtes Wasserbad stellt und allmählich bis zum Kochen erhitzt. Während der Auflösung des KOH bildet sich um dieses eine Krystallmasse, die bei Anwesenheit von Acton orange bis stark rot gefärbt ist. Während nach der Vorschrift von FROMMER ein Acetongehalt von 0,05 mg in 10 cem W. nachweisbar ist, läßt sich nach dem abgeänderten Verf. noch 0,001 mg Aceton in 10 cem W. erkennen. Formaldehyd, Acetaldehyd, Ameisensäure, Milchsäure, Phenole und A. geben mit Salicylaldehyd keine Rotfärbung, dagegen bilden Acetessigsäure wie  $\beta$ -Oxybuttersäure mit diesem rot gefärbte Produkte. Infolge ihrer großen Empfindlichkeit ist die modifizierte FROMMERsche Probe für klinische Zwecke nicht geeignet. (Berl. klin. Wchschr. 52. 458—59. 3/5. Stockholm. Physiol.-chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)

BORINSKI.

Leopold Radlberger, *Die Bestimmung des Krystallisationswertes von Rohzuckern im Lichte von Theorie und Praxis unter Berücksichtigung der Beziehungen zwischen den Methoden von Herzfeld und Koydl zum Aschenrendement*. Es werden die Ergebnisse der Verss. besprochen und die Vor- und Nachteile der Verff., sowie die sonstigen Beobachtungen, die bei der Durchführung der Analysen gemacht wurden, erörtert. Es ergab sich: Bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen (gleichbleibende Temp. u. genügende Sättigung der Lsgg.) erhält man nach KOYDL (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 35. 277; C. 1906. II. 824) Werte des Krystallgehaltes, die eine quantitative Best. darstellen. Auch nach dem Verf. HERZFELD-ZIMMERMANN (vgl. HERZFELD, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1915. 1; C. 1915. I. 404) werden im allgemeinen bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen brauchbare Werte erhalten. Ein Versagen dieses Verf. (vgl. auch HERZFELD, l. c.) ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Krystallgehaltmenge eine Funktion der Dauer des Zentrifugierens ist. Bei Zuckern von Mittelkorngröße

zeigte das Verhältnis der Krystallgehaltsbest. zum Rendement sehr gute Übereinstimmung, während bei groß- und feinkörnigen Zuckern kleinere, bezw. größere Werte als das Rendement gefunden wurden; in solchen Fällen müßte also der Faktor 5 für die Rendementsbest. größer, bezw. kleiner als 5 gewählt werden. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 44. 97—103. Vers.-Stat. d. Zentralvereins f. d. Rübenzuckerind.) RÜHLE.

A. Lingelsheim, *Der Nachweis von Kartoffelzusatz im Kriegsbrot*. Vf. bespricht an Hand von Abbildungen den Nachweis von Elementen aus dem Gewebe der Kartoffelknolle durch Anwendung des Polarisationsapp., der diesen Nachweis sicher und schnell auch bei Vorliegen gekochter Kartoffel, ermöglicht. Bei gekochten Kartoffeln ist zwar die Doppelbrechung der Stärkekörner infolge deren Verkleisterung völlig aufgehoben. Dagegen sind die Zellwände hervorragend doppelbrechend. Dieses Verf. ist auch zur annähernden quantitativen Best. des Kartoffelzusatzes an Hand von Vergleichspräparaten verwendbar. Färbungen des Rohmaterials zum Zwecke mikroskopischer Unterscheidung kommen nach Meinung des Vf. für praktische Zwecke überhaupt nicht in Frage. (Ztschr. f. Unters. Nahrungsmittel 29. 361—68. 1/5. [10/3.] Breslau. Kgl. Techn. Hochschule. Lehrstuhl f. Botanik.) RÜHLE.

Jokichi Takamine jr., *Eine Studie über die Ninhydrinreaktion in bezug auf das Alter und die Konstitution der untersuchten Individuen*. Aus den zahlreichen Vers., deren Einzelheiten im Original einzusehen sind, folgt, daß im Blut ein Ferment vorhanden ist, welches durch die Ninhydrinrk. nachgewiesen wird, und welches in quantitativer Beziehung zum Alter u. zur Konstitution der untersuchten Individuen steht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 37. 946—49. April. [21/1.] Paris. Inst. Doyen.) STEINHORST.

A. Heiduschka, *Über die Bestimmung des Alkoholextraktes im Fleischextrakt*. Das von LIEBIG stammende Verf. ist aus der ursprünglichen Veröffentlichung (Arch. f. Hyg. 1. 511) der Untersuchungsanstalt des hygienischen Instituts München unrichtig in die „Vereinbarungen“, Heft I. S. 50 übernommen worden. Es müssen richtig 2 g Extrakt in 9 ccm W. (nicht in 90 ccm) gel. und dann mit A. von 93 Raum-% versetzt werden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 120—21. 30/4. [23/4.] München.) RÜHLE.

Hanns Fischer, *Der praktische Wert des heutigen handelsanalytischen Verfahrens zur Beurteilung von Bienenwachs*. Anknüpfend an seine früheren Veröffentlichungen hierüber (vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 17 u. 20; C. 1915. I. 639 u. 640) bespricht Vf. nochmals eingehend die einschlägigen Fragen und gelangt zu folgenden Schlüssen: Es ist irreführend, eine schwachpositive, scheinbar von Palmitinsäure veranlaßte Stearinsäurereaktion als nicht beweisend oder verdächtig anzusehen, sofern das Wachs sonst als einwandfrei erscheint. Die Zahlen, die heute als Normalzahlen gelten, sind zu weit gesteckt. Der Neutralstoffnachweis ist unzureichend. Danach besitzt das Verf. der heutigen Handelsanalyse nicht den Wert einer exakten Reinheitsbest. und ist nicht geeignet, die Frage nach der Reinheit des Materials einwandfrei zu beantworten. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 145—49. 30/5. [4/5.] Bremen.) RÜHLE.

A. Verda, *Analyse und Wertbestimmung des Wermutweins*. Vf. bespricht die Herst., Verfälschung, Analyse u. Wertbest. des Wermutweines u. kommt auf Grund eigener u. fremder Beobachtungen zu dem Schluß, daß die eingehende Analyse der

Asche ein wertvolles Hilfsmittel für die Wertbest. des Wermutweines und in den meisten Fällen auch für die Ermittlung der bei der Herst. desselben verwendeten Menge Wein sei, welche nicht weniger als 70% betragen solle. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 53. 248—51. 29/4; 260—64. 6/5. Lugano.) DÜSTERBEHN.

**J. Pritzker**, *Die Berechnung des Invertzuckergehaltes im Weine aus dem gewogenen Kupferoxydul, resp. Kupfer*. In den Fällen, wo eine FELLEBERGSCHE Tabelle nicht zur Hand ist, läßt sich der Invertzuckergehalt pro l Wein durch Multiplikation der gewogenen Kupferoxydulmenge (aus 25 ccm Wein) mit 18 berechnen. Man kann auch die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Menge als ganze Zahl setzen, diese mit 2 multiplizieren, vom gefundenen Wert 10% abziehen u. den Rest durch 100 teilen. Bei  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Mengen bis zu 200 mg stimmen die auf diese Weise berechneten Werte mit den sich aus der Tabelle ergebenden gut überein. Bei  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Mengen von 200—300 mg findet man nach der Tabelle 0,15, bzw. 0,36 g Zucker pro l mehr. In den Fällen, wo mit einer im Verhältnis von 10 : 11 verd. Zuckerls. gearbeitet wird, berechnet sich der Invertzuckergehalt pro l durch Multiplikation des gefundenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Gewichtes mit 20. Wird das  $\text{Cu}_2\text{O}$  durch Glühen im H-Strom zu Cu reduziert, so erhält man bei nicht verd. Zuckerls. die Invertzuckermenge pro l durch Multiplikation der Cu-Menge mit 20, bei im Verhältnis von 10 : 11 verd. Zuckerls. durch Multiplikation mit 22. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 53. 286—88. 20/5. Frauenfeld.) DÜSTERBEHN.

**A. Heiduschka**, *Über den Nachweis von Schriftzeichen auf verkohltem Papier*. Nach HABERMANN (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 729; C. 1910. I. 386) erscheinen Schriftzeichen auf der weißgebrannten Asche verkohlten Papieres vielfach, meist gut leserlich, wieder. Wesentlich ist, daß die Papierkohle beim Veraschen nicht zerfällt. Um dies zu erreichen, legt Vf. die verkohlten Stücke Papier auf ein ebenes Stück Blech (Fe, Al oder anderes), gibt beides in einen Muffelofen und verascht darin bei möglichst niedriger Temp. Nach dem Abkühlen bedeckt man die Asche mit einer Glasplatte, dreht um, entfernt das Blech und ersetzt es durch eine Glasplatte, die genau auf die erste paßt. Beide Platten werden an den Rändern mittels eines Klebestreifens miteinander befestigt. Die veraschten Papierteile lassen sich auf diese Weise unbegrenzt aufbewahren und genau besichtigen. (Archiv f. Kriminalanthropologie u. Kriminalistik 62. 68—69. [15/11. 1914.] München. Sep. vom Vf. 15/5. 1915.) RÜHLE.

**Felke**, *Die Komplementablenkung als Reaktion zur Unterscheidung zwischen den Seren Typhuserkrankter und gegen Typhus Geimpfter*. Da im Serum Geimpfter Agglutinine und Präcipitine auftreten, ist die GRUBER-WIDALSche Rk. seit Einführung der Typhusschutzimpfung zur Diagnose des Typhus nicht mehr zu verwenden. Dagegen hat eine Reihe von Verss. gezeigt, daß die Komplementablenkung nach Bordet eine Unterscheidung der Seren Geimpfter und Erkrankter gestattet, indem bei Geimpften niemals eine Hemmung der Hämolyse erzielt wurde. (Münch. med. Wehschr. 62. 578. 27/4. Brüssel. Kriegslazarett I.) BORINSKI.

## Technische Chemie.

**P. Rohland**, *Das Kolloidtonreinigungsverfahren für die Abwässer der Zuckerfabriken*. Bei Verss. im Großen mit diesem Verf. in einer Zuckerfabrik wurde das gesammelte Abwasser, enthaltend das Rübenwaschwasser, das Diffusions- u. Ablaufwasser und das Preßwasser, vollkommen geklärt und gereinigt. Der die Bestand-

teile des Abwassers, Kolloide wie Eiweiß u. Kohlenhydrate, enthaltende Kolloidton kann als vorzügliches Düngemittel Verwendung finden (vgl. ROHLAND, Kolloidzeitschrift 14. 195; C. 1914. II. 174.) (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. 44. 112—13. Stuttgart.) RÜHLE.

**Bernhard Neumann, Beitrag zum Deaconverfahren.** Nach Verss. von Alfred Preuschen. Es wurde gefunden, daß das Doppelsalz Kupferchlorid-Natriumchlorid zwischen 300—500° in der gleichen Weise wie Kupferchlorid Chlor abgibt. Das Doppelsalz beginnt aber erst bei 550° in ruhender Atmosphäre, bei 510° im Gasstrom sich zu verflüchtigen, Kupferchlorid schon bei 460 bezw. 430°. Das Doppelsalz müßte also als Katalysator beim Deaconverf. vor Kupferchlorid Vorteile bieten. Die Chlorgewinnungsverss. mit dem Doppelsalze ergaben das Temperaturoptimum bei 470°. Der Zersetzungsgrad von Gasgemischen mit verschiedenen Salzsäuregehalten ist, wie theoretisch zu erwarten, bei armen Gasen ein sehr guter (bei 9,5% HCl 84%), bei salzsäurereichen Gemischen ein entsprechend schlechter. Bei 470° ist die Reaktionsgeschwindigkeit so groß, daß bei Verwendung größerer Mengen Kontaksubstanz auch bei HCl-reicheren Gemischen der Gleichgewichtszustand in der kurzen Zeit des Gasdurchgangs erreicht wird. Die Vorteile des Doppelsalzes als Katalysator und die sonstigen Möglichkeiten einer Verbesserung des Deaconverfahrens werden besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 233—36. 11./5. [2/3.] Chem.-Techn. und Elektrochem. Inst. der Techn. Hochsch. Darmstadt.) JUNG.

**Paul Oberhoffer und Hans Meyer, Weitere Beobachtungen über die Zeilenstruktur, ihre Entstehung und ihre Beseitigung durch Wärmebehandlung.** (Vgl. P. OBERHOFFER, Stahl u. Eisen 33. 1569; C. 1913. II. 1780.) Die Ursache für das Entstehen von Zeilenstruktur ist den in fast allen technischen Eisensorten vorhandenen Schlackeneinschlüssen zugeschrieben worden, die dann bei der Ferritbildung eine Keimwirkung ausüben. Verss. ergaben, daß in der Tat die Zeilenstruktur in ausgeprägterem Maße sich zeigt, wenn der Schlackengehalt größer ist. Das untersuchte Material enthielt außerdem relativ viel Phosphor, was die Schlußfolgerungen aus den Versuchsergebnissen nicht ganz eindeutig ziehen läßt, da sich sogen. Phosphorzeilen bilden können. Letztere sind in der Streckrichtung des Materials langgezogene helle Streifen, die ebenfalls Schlackeneinschlüsse enthalten u. beim Ätzen mit Kupferammoniumchlorid dunkelgefärbt werden. Diese Phosphorzeilen sind als Seigerungen, d. h. örtlichen Anreicherungen des P bei mittleren P-Gehalt aufzufassen. Sie sind in ihren Wesen u. Verhalten grundverschieden von den P-freien Zeilen. Sie halten jeder Wärmebehandlung stand u. sind nicht zu beseitigen (geringes Diffusionsvermögen der P). Außerdem wird gezeigt: daß die Ursache für die Entstehung der Zeilenstruktur nicht in irgend einer Behandlungsweise des Materials zu suchen ist, sondern daß jedes heiß gewalzte u. geschmiedete Material, verschieden stark ausgebildet u. erkennbar, die Ursachen der Zeilenstruktur in sich trägt. Bekanntlich läßt gewalzt u. geschmiedetes Material häufig zunächst keinerlei Zeilenstruktur erkennen. Durch eine Glühbehandlung mit nachfolgender langsamen Abkühlung wird dieselbe zum deutlichen Hervortreten gebracht. Der Grund für das Fehlen der Zeilenstruktur im Ausgangsmaterial ist das schnelle Erkalten des Stückes an der Luft nach der Bearbeitung. Das fast vollständige Verschwinden der Zeilenstruktur bewirkt diejenige Glühbehandlung, die am vorteilhaftesten auf die Kornverfeinerung des Materials einwirkt, kurze Dauer ausgeübt, mit nachfolgender schnellen Abkühlung an der Luft. (Stahl u. Eisen 34. 1241—45. 23/7. 1914. Breslau.) PFLÜCKE.

Paul Oberhoffer und P. Hartmann, *Die Ursachen der Zeilenstruktur*. (Vgl. auch vorst. Ref.) Durch Verss. wurde festgestellt: 1. daß in phosphor- u. schlackenfreiem Material keine Zeilenstruktur zu beobachten ist; 2. daß bei Abwesenheit von P und Anwesenheit von Schlackeneinschlüssen letztere die Entstehung der Zeilenstruktur veranlassen, 3. daß bei Abwesenheit von Schlackeneinschlüssen der P-Gehalt die Ursache der Zeilenstruktur ist. Sowohl Schlackeneinschlüsse als auch Phosphor für sich allein können als Zeilenbildner auftreten. Dem Phosphor kann jedenfalls nicht die alleinige Ursache der Zeilenbildung zugeschrieben werden. Ferner kann die Ungleichmäßigkeit des Kohlenstoffgehaltes in den primären Mischkristallen nicht als Grund für das Auftreten der Zeilenstruktur (vgl. GIOLITI, Stahl u. Eisen 34. 111—13. 15/1.) angesehen werden. (Stahl u. Eisen 34. 1245—46. 23/7. 1914.) PFLÜCKE.

B. Strauß, *Mikroskopische Stahluntersuchung*. In einem auf der 27. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker am 6. Juni 1914 in Bonn gehaltenen Vortrage wird die Bedeutung der mikroskopischen Unterss. von Stahl für die Eisen- und Stahlindustrie im besonderen ihre praktische Anwendung zur Aufklärung der bei der Herst. oder im Betriebe entstandenen Fehler und Schäden an den verschiedenartigsten, aus Stahl hergestellten Stücken besprochen u. an vielen Schlibildern demonstriert. (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 633—45. 4/12. 1914; Stahl u. Eisen 34. 1814—20. 10/12. 1914. Chem. physikal. Versuchsanstalt der Firma FRIEDR. KRUPP, A.-G. in Essen, Ruhr.) PFLÜCKE.

W. Kiby, *Die Sulfitablauge und ihre Verwertung*. Die Zerstörung des bei der Cellulosekochung entstehenden Zuckers muß möglichst hintangehalten werden. Die freie, schweflige S. in der Kocherlauge muß nicht nur entfernt, sondern auch gewonnen werden. Die Gärung muß so geführt werden, daß sie höchstens 24 Stdn. dauert. Dazu hilft die Anwendung einer höheren Temp. von Anfang an, die bei der Spaltung des Zuckers in der dickeren Lauge bemerkbar werdende Wärmetentw., eine dauernd gleiche Verteilung der arbeitenden Hefe in der Gärf. durch gelindes Lüften oder Rühren und die Züchtung einer geeigneten Hefenrasse. Die vergorene Lauge wird auf einem Destillierrektilifizierapp. entgeistet. Entweder wird Rohspiritus gewonnen oder, was nach Ansicht des Vfs. das Richtigere ist, Feinsprit unter getrennter Abscheidung der Verunreinigungen. Es wurden ausführlich die zur Steigerung der Rentabilität nötigen Gesetzesänderungen erörtert. Aus einem Kostenanschlag für eine Aufbereitungsanlage nach dem Vorschlag des Vfs. ist der Nutzen aus der Verwertung der Sulfitablauge zu ersehen. (Chem.-Ztg. 39. 212—14. 20/3. 261—63. 7/4. 284—85. 14/4. 307—8. 21/4. u. 349—52. 8/5.) JUNG.

P. Rohland, *Die technische Verwertung unserer Abfallprodukte*. III. (II. vgl. Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 81; C. 1915. I. 1137). Es wird ferner die Verwendung der Ablaugen der Sulfitcellulosefabriken und der Kaliwerke als Straßenstaubbekämpfungsmittel besprochen, sowie die Verarbeitung des Klärschlammes städtischer Abwasser auf Fett; zu empfehlen ist auch, die städtischen Abwässer zum Düngen zu verwenden, wozu das „Kolloidtonreinigungsverfahren“ des Vf. sehr gut geeignet ist, dessen mit den kolloiden Stoffen des Abwassers beladener Klärschlamm ein sehr gutes Düngemittel ist. Weiterhin werden noch andere Verwertungsmöglichkeiten für die Ablaugen der Sulfitcellulosefabriken, die Bereitung von Futterersatz durch Aufschließen von Stroh u. der Ersatz von Fetten durch Zucker besprochen. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 21. 129—35. 15/5. [28/4.] Stuttgart.) RÜHLE.

N. J. A. Taverne, *Die Oxydation und Polymerisation des Sojabohnenöles*. Es werden die Konstanten eines untersuchten Sojabohnenöles mitgeteilt, das höchstens



4% Linolensäure enthielt. Aus ausführlich beschriebenen Verss. über die Oxydation bei Zimmertemp. an der Luft, bei 70° in Sauerstoff, bei 150° an der Luft, in Uviollicht in O, unter Mitwrkg. von Sikkativen und über die Polymerisation geht hervor, daß beim Festwerden trocknender Öle neben der Oxydation die Polymerisation oder Kondensation von großer Bedeutung ist. Die Oxydation von trocknenden Ölen ist nach Ansicht des Vfs. eine direkte Autoxydation. Wirkten die Peroxyde als Katalysatoren, so müßte ein dem frischen Öl zugesetztes peroxydiertes Öl die Oxydation beschleunigen, was aber durch die Verss. nicht bestätigt wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 249—51. 25/5. [1/3.] Techn. Hochschule Delft.)

JUNG.

Julius Zink und Richard Liere, *Über die Verbindungen des Calciums und Magnesiums mit höheren Fettsäuren*. Verss. haben ergeben, daß hinsichtlich der Wrkg. der Kalium- und Magnesiumsalze auf die B. von Seifen kein wesentlicher Unterschied besteht. Die Umsetzung von Na-Seifen mit den im Flußwasser vorkommenden Salzen von Ca und Mg erfolgt im Sinne der Gleichung:



Die von HAUPT (Ztschr. f. angew. Ch. 27. 535; C. 1914. II. 1263) für die Trockensubstanz der Sapo medicatus, sowie für Natriumoleat, -palmitat u. stearat angeführten, sind bis auf einige Zahlen unrichtig. Da die Umsetzung der Na-Seifen mit Ca- und Mg-Salzen unabhängig von ihrer Verbindungsform ist, müssen auch die mit Calciumchlorid und Calciumcarbonat erhaltenen Werte — entgegen den Angaben von Haupt — praktisch übereinstimmen. Bei Verwendung von Flußwasser zur Wäsche, das durch die Endlaugen der Kalifabriken mit MgCl<sub>2</sub> angereichert ist, wird selbstverständlich der Verbrauch an Seife ein höherer. Da ferner die Mg-Salze eine relativ größere Menge Alkaliseife zur Bindung gebrauchen als Ca-Salze, so bedingen sie auch an und für sich einen größeren Seifenverbrauch. Dieser Verbrauch ist der zugeführten Mg-Menge direkt proportional. Aus Löslichkeitsverss. der Seifen in dest. W. geht hervor, daß ein NaCl-Zusatz nicht nur die Löslichkeit der Mg-, sondern auch der Ca-Seifen nicht unbeträchtlich erhöht. Beim Fällen einer Seifenlg. mit einem Überschuß von Ca- oder Mg-Salzen macht sich der lösende Einfluß der NaCl kaum bemerkbar. Die Löslichkeitstabelle von HAUPT ist unvollständig, da sie nur Zahlen für Mg-Seifen enthält. (Ztschr. f. angew. Ch. 28. 229—32. 4/5. [12/2.] staatl. hygien. Inst. Bremen.)

JUNG.

J. Davidsohn, *Die Seifenfabrikation im Kriege*. Es wird das Verbot der Verwendung von Kartoffelmehl als Füllmaterial für Seifen besprochen. Die Gesamtseifenproduktion Deutschlands wird verglichen mit der Seifenindustrie Frankreichs und Englands. Im Anschluß an das Verbot, Schmier- und Leimseifen aus Neutralfetten herzustellen, werden die Vorzüge u. Nachteile verschiedener Spaltmethoden erörtert, und schließlich folgt eine Besprechung der jetzt für die Seifenfabrikation verwendeten Rohmaterialien. (Chem.-Ztg. 39. 329—30. 1/5. Lehrinst. f. d. Seifenindustrie. Berlin-Schöneberg.)

JUNG.

C. Engler und W. Steinkopf, *Über die optische Aktivität eines Erdöles von Dossor und einiger galizischer Erdöle*. Das Erdöl von Dossor (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3358; C. 1915. I. 278) zeigte bei der Unters. geringe optische Aktivität. Auffallend ist der häufige Wechsel zwischen Rechtsdrehung u. Inaktivität, sowie das Auftreten einer linksdrehenden Fraktion bei einer Siedetemp. über 200°. Es hat fast den Anschein, als ob dieses Erdöl bis hinauf zu den höchsten Fraktionen aus einem Gemisch von rechts- u. linksdrehenden Teilen bestände. Das Dossoröl ist das erste linksdrehende Teile enthaltende Erdöl auf der nördlichen

Hemisphäre. Auch einige galizische Erdöle wurden untersucht. Sie besitzen ebenfalls optische Aktivität, wenn auch nur in geringem Grade. (Petroleum 10. 197—98. 16/12. 1914. Karlsruhe.)  
JUNG.

H. v. Höfer, *Die Nomenklatur in der Erdölwissenschaft*. Die Bezeichnungen für *Erdöl*, *Petroleum* u. *Naphtha* werden einer kritischen Besprechung unterworfen u. Vorschläge zur einheitlichen Bezeichnung gemacht. (Petroleum 10. 401—2. 3/3. Wien.)  
JUNG.

Walter O. Snelling, *Die Gewinnung von Benzin aus „synthetischem“ Rohöl*. Wenn ein Gefäß mit einem *Kohlenwasserstoffkörper*, z. B. Gasöl zu über  $\frac{1}{10}$  aber unter  $\frac{1}{2}$  seines Rauminhalts angefüllt u. darauf so erhitzt wird, daß in dem Gefäß ein Druck von etwa 56,2456 kg auf 1 qcm vorhanden ist, so entsteht daraus *Rohöl* u. *Naturgas* unter B. von niedrig sd. Verbb. aus höher sd. Verbb. u. umgekehrt auch hoch sd. aus niedrig sd. Verbb. Unter diesen Bedingungen sind aus einem Schmieröl bei der fraktionierten Dest. des entstandenen Produkts 15% *Benzin* u. 30% *Brennöl* erhalten worden. Ist das Gefäß zu weniger als  $\frac{1}{10}$  mit Öl beschickt, so scheint ein erheblicher Krackprozeß vor sich zu gehen, u. man erhält ein minderwertiges Prod. Ist das Gefäß mehr als zur Hälfte mit Öl angefüllt, so scheint die Rk. nahezu gänzlich zu versagen. Aus diesen Verss. ergibt sich die Möglichkeit, irgend einen Kohlenwasserstoff in Rohöl umzuwandeln, aus diesem einen beliebigen Bestandteil, z. B. Benzin abzudestillieren u. den Rückstand aufs neue der gleichen Behandlung zu unterwerfen. Geringe Mengen von gewissen katalysierenden Stoffen z. B. kolloidalem Graphit, üben auf die Umwandlung des Versuchsstoffes in „synthetisches“ Rohöl eine günstige Wrkg. aus, indem Temp. u. Druck, bei welchem sich der Prozeß vollzieht, wesentlich herabgesetzt werden. (Chem.-Ztg. 39. 359 bis 360. 12/5. Pittsburg.)  
JUNG.

Hans Freund, *Die Herstellung von Glühstoff für Wärmeöfchen*. Es wird die Herst. von Glühstoff für Wärmeöfchen aus Kohle, einem Bindemittel (Tragant, Stärke, Sulfocelluloseabblauge, Zellpech, Harzleim) u. einem Oxydationsmittel ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ , Perborat,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) u. die dazu notwendige maschinelle Einrichtung beschrieben. (Pharm. Zentralhalle 56. 171—74. 29/4.)  
DÜSTERBEHN.

W. Moeller, *Die Peptisationserscheinungen in Gerbstofflösungen*. (Kolloid-Ztschr. 16. 69—76. — C. 1915. I. 713.)  
GROSCHUFF.

R. Lauffmann, *Zur Kenntnis wenig untersuchter, bezw. neuer Gerbmittel*. Es wurde eine Anzahl von Gerbmitteln eingehend chemisch geprüft, um Unterlagen für Vergleichsprüfungen zu gewinnen. Als Protocatechingerbstoffe wurden dabei alle Gerbmittel bezeichnet, die bei der Formaldehydreaktion eine vollständige Fällung und bei der Rk. mit Bleiacetat in essigsaurer Lsg. keine Fällung geben, und als Pyrogallolgerbstoffe alle Gerbmittel, die bei der Bromwasser- u. bei der Formaldehydreaktion keine Fällung geben. Als Gemische von Protocatechin- und Pyrogallolgerbstoffen werden solche Gerbmittel bezeichnet, die sowohl bei der Formaldehyd- und bei der Bromwasserreaktion, als auch mit Bleiacetat in essigsaurer Lsg. einen Nd. geben. Zu weiterer Unterscheidung der untersuchten Gerbmittel diente noch die Ausfärbung auf Garancinestreifen, die Essigätherlöslichkeit, die Schwefelsäurereaktion und die Best. der Gerbstoffacidität (die in mg ausgedrückte, zur Absättigung von 1 g nach dem Filterverf. bestimmter gerbender Stoffe nötige Menge KOH). Die Ergebnisse sind die auf S. 107 angegebenen. (Collegium 1915. 197—209. 1/5. Freiberg i/S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.)  
RÜHLE.

Name des Gerbmittels	Art des Gerbstoffs	Gerbstoff- acidität	Gerbende Stoffe %		Lösl. Nichtgerb- stoffe %	Unlös- liches %	Wasser % 14,9 9,1 12,3
			Schüttel- verf.	Filter- verf.			
Cuerorinde	Protocatechingerbstoff	44	—	16,8	—	—	—
Cassia- (Turwar)-rinde	"	129	23,6 19,0	—	2,3 3,2	60,2 68,7	—
Marokkholz	"	26	15,2	—	1,4 0,9	71,1	—
Azeliaholz	"	83	—	15,7	—	—	—
Barbatimaoschoten.	"	50	—	27,0	9,9	53,5	14,5
Lingue- (Persea)-rinde	"	211	—	22,1	13,9	53,6	12,0
Pangin	Pyrogallolgerbstoff	184	51,0	20,5	22,8 18,0	17,2	9,0
Guara	"	299	—	30,3	—	—	—
Karabin	"	124	—	20,5	13,9	53,6	12,0
Sumach, türkischer	{ Gemisch beider (haupt- sächlich Pyrogallol)	245	—	23,0	20,5 17,5	47,5	12,0
Sumach, kaukasischer	Pyrogallolgerbstoff	177	20,0	33,3	20,0 18,3	39,3	9,1
Manque- (Mango)-blätter	"	281	31,6	20,2	18,7	49,1	12,0
Bablah	Gemisch beider	78	—	15,8	21,2	51,0	12,0
Pistacia Lentiscus	"	69	—	18,4	4,4	65,5	11,7
Aracarinde	{ Gemisch beider (haupt- sächlich Protocatechin)	32	25,0	28,5	13,0 9,5	47,5	14,5
Cascararinde	{ Gemisch beider (haupt- sächlich Protocatechin)	77	—	17,0	5,2	67,5	10,3
Cebirinde	{ Gemisch beider (haupt- sächlich Protocatechin)	78	—	17,5	20,6	49,4	12,5
Elefantenwurzel	{ Gemisch beider (haupt- sächlich Protocatechin)	—	—	32	—	—	—
Ganibwurzel	{ Gemisch beider (haupt- sächlich Protocatechin)	167	—	—	—	—	—
Garouille	{ Gemisch beider (haupt- sächlich Pyrogallol)	297	51,5	56,6	16,6 11,5	21,2	10,7
Sunleth Bones, Schoten ohne die Bohnen	{ Gemisch beider (haupt- sächlich Pyrogallol)	297	23,6	27,2	16,0 12,4	50,1	10,3
Sunleth Bones, Schoten mit den Bohnen	{ Gemisch beider (haupt- sächlich Pyrogallol)	297	23,6	27,2	16,0 12,4	50,1	10,3

∞\*

## Patente.

Kl. 5a. Nr. 284396 vom 21/1. 1913. [22/5. 1915].

Richard Cremer, Berlin, *Verfahren zum Erstickten von Grubenexplosionen durch nichtbrennbaren Staub*. Der betreffende Staub wird in leicht zerstörbare Formlinge gepreßt, die parallel den Streckenwandungen befestigt werden.

Kl. 8m. Nr. 284695 vom 1/1. 1914. [2/6. 1915].

Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin-Treptow, *Verfahren zur Erzeugung von Azofarbstoffen auf der Faser* durch Kombination von Diazoverbb. mit 1-Nitroaryl-3-methyl-5-pyrazolonen. Die so erzeugten Färbungen sind besser ätzbar als die mit 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon hergestellten.

Kl. 12i. Nr. 284531 vom 7/12. 1912. [31/5. 1915].

Gebr. Giuliani G. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Aluminiumnitrid oder anderen Nitriden* durch äußere Beheizung einer Mischung von Tonerde, tonerdehaltigen Stoffen, bezw. Hydroxyden und Oxyden der nitridbildenden Elemente zusammen mit Kohle im Stickstoffstrom unter Zusatz der Oxyde, Hydroxyde oder Salze der Alkali-, Erdalkali- oder anderer ähnlich wirkender Metalle. Das Verf. wird in einem Gefäße durchgeführt, das innen mit einer Kohlschicht ausgekleidet, bezw. im Falle eines röhrenförmigen Gefäßes mit einem dicht anliegenden Kohlenrohr ausgestattet ist.

Kl. 12k. Nr. 284641 vom 23/9. 1913. [2/6. 1915].

Gebr. Hinselmann, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung reiner, auch beim Lagern usw. ungefärbt bleibender Ammoniumsalze aus wenig gefärbten Rohsalzen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die Rohsalze erhitzt, ohne daß die Ammoniumsalze sich verflüchtigen, zum Zwecke, die schädlichen, wasserlöslichen Verunreinigungen in unl. Stoffe überzuführen u. die Salze durch Umkristallisieren davon zu befreien.

Kl. 12m. Nr. 284601 vom 10/4. 1912. [2/6. 1915].

Friedrich Hirsch und Franz Ruß, Wien, *Verfahren zur Gewinnung der Tonerde aus Aluminatlaugen nach dem Bayerschen Verfahren*. Es hat sich herausgestellt, daß durch Einleiten von ozonisierter Luft oder ozonisiertem Sauerstoff in die Aluminatlaugen zweckmäßig vorher oder während des Ausrührens die unter normalen Verhältnissen gelb, gelbrot bis tiefbraun gefärbten Laugen vollständig entfärbt werden.

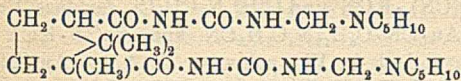
Kl. 12o. Nr. 284440 vom 1/8. 1913. [26/5. 1915].

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung basischer Derivate von acylierten Harnstoffen*. Es wurde gefunden, daß acylierte Harnstoffe beim Erwärmen mit Formaldehyd und sekundären Basen in basische acylierte Harnstoffderivate gemäß folgender Gleichung:



übergehen. Die bas. acylierten Harnstoffderivate entstehen auch, wenn man die Reaktionsprodd. von Formaldehyd und sekundären Basen, die Dialkylaminomethylalkohole,  $RR_1 \cdot N \cdot CH_2 \cdot OH$ , oder die Tetraalkyldiaminomethane,  $CH_2(NRR_1)_2$ , auf die acylierten Harnstoffe einwirken läßt. — Man erhält aus Isovalerylharnstoff durch Einw. von Piperidin und Formaldehyd oder von Methylenspiperidin den

*Isovalerylpiperidylmethylharnstoff*,  $C_4H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_6H_{10}$ , feine Nadeln (aus Gasolin), F. 94—95°; liefert mit Halogenwasserstoffsäuren in W. ll. Salze. — *Isovaleryldiäthylaminomethylharnstoff*,  $C_4H_9 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ , aus Isovalerylharnstoff, Diäthylamin und Formaldehyd, kristallisiert aus Ä. und schm. bei 46—48°; seine Salze mit Halogenwasserstoffsäuren sind in W. l. — *Diäthylacetylharnstoff* liefert mit Piperidin und Formaldehyd den *Diäthylacetyl-piperidylmethylharnstoff*,  $(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot NC_6H_{10}$ , Krystalle (aus Gasolin),



F. 65—66°. — Aus *Camphersäure-diureid*, Formaldehyd u. Piperidin erhält man *Camphersäuredi-piperidyl-dimethyldiureid* (nebenstehende

Formel), F. 120—122°; ll. in A., Aceton und Essigester.

**Kl. 12 p. Nr. 284233** vom 19/10. 1913. [19/5. 1915].

**Kalle & Co.**, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Derivaten der 2-Phenylchinolin-4-carbonsäure*, darin bestehend, daß man o-, m- oder p-Oxyacetophenon mit Isatin, bezw. m- oder p-Oxybenzaldehyd mit Anilin und Brenztraubensäure kondensiert. — *2,4'-Oxyphenylchinolin-4-carbonsäure*, aus Anilin, *p-Oxybenzaldehyd* und *Brenztraubensäure* oder aus *Isatin* und *p-Oxyacetophenon*, bildet ein grünstichig gelbes, feines, mikrokristallinisches Pulver, F. etwa 330°; in fast allen Lösungsmitteln wl., zum Teil fast unl.; sowohl mit Basen als auch mit SS. bildet sie Salze, die durch W. leicht dissoziiert werden. Der Äthylester kristallisiert aus A. in feinen, fast farblosen Blättchen oder Nadeln, F. 208°. — Aus *m-Oxybenzaldehyd* erhält man *2,3'-Oxyphenylchinolin-4-carbonsäure*, F. 325—330°; der Äthylester bildet gelbliche Nadeln, F. 84°. — Die aus *Isatin* und *o-Oxyacetophenon* dargestellte *2,2'-Oxyphenylchinolin-4-carbonsäure* kristallisiert aus A. in ziegelroten oder aus Eg. in bräunlichgelben Nadeln, F. 240—241°. Die Prodd. sollen als Heilmittel verwendet werden.

**Kl. 12 p. Nr. 284259** vom 5/12. 1913. [19/5. 1915].

**Karl Heinrich Schmitz**, Breslau, *Verfahren zur Darstellung von Doppelverbindungen aus den Salzen der Hexamethylentetraminalkylhydroxyde und Salzen von Schwermetallen*, dadurch gekennzeichnet, daß man halogen-, rhodan- oder cyanwasserstoffsäure Salze von Schwermetallen, wie Kupfer, Quecksilber u. Gold, oder die Alkalidoppelverb. dieser Metalle mit den genannten SS. auf Salze der *Hexamethylentetraminalkylhydroxyde* einwirken läßt.  $Cu(CNS)_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3CNS$ , olivgrüne, metallisch glänzende Blättchen, in W. wl., deren wss. Lsg. beim Stehen Cuprorhodanid abscheidet.  $Cu_2Cl_2 \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3Cl \cdot H_2O$  aus Kupferchlorür und *Hexamethylentetraminmethylchlorid* bei Ggw. von Salzsäure, farblose oder sehr schwach grünlich gefärbte Blättchen, in W. wl., leichter bei Ggw. von Chloranionen. Das Salz kann aus einer Kochsallsg. oder verd. Salzsäure umkristallisiert werden. —  $Cu_2Br_2 \cdot C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3Br \cdot H_2O$  aus Kupferbromür und  $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3 \cdot Br$  bei Ggw. von Bromwasserstoffsäure, farblose oder schwach gelblich gefärbte Blättchen, die sich aus wss. Bromammoniumlsg. oder verd. Bromwasserstoffsäure umkristallisieren lassen.  $CuCl_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3Cl$  aus Kupferchlorid und  $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3Cl$ , gelbes Pulver, in W. ziemlich ll., dessen wss. Lsg. allmählich Kupferchlorür abscheidet. —  $Hg(CNS)_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3CNS$  durch Auflösen von Quecksilberrhodanid in *Hexamethylentetraminmethylrhodanid*, farblose, in k. W. wl. Blättchen. Die wss. Lsg. zersetzt sich beim Kochen.  $HgCl_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3Cl$  aus Quecksilberchlorid und  $C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3Cl$ , farblose Krystalle, in k. W. wl., ll. in siedendem W. —  $HgJ_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot CH_3J$  aus Quecksilberjodid und *Hexamethylentetraminmethyljodid* oder aus Quecksilberchlorid, *Hexamethylentetraminchlorid* u. Natriumjodid, gelbliche Nadeln,

in k. W. fast unl., l. in Ggw. von viel Jodanionen. Kann aus einer Jodnatriumlsg. umkrystalliert werden.  $\text{AuCNS} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CNS}$  aus Goldchlorid u. Hexamethylentetramidmethylrhodanid in der Wärme, kleine, farblose, in W. swl. Nadeln, ll. in A.  $\text{Au}(\text{CNS})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CNS}$  aus Goldchlorid und *Hexamethylentetraminmethylrhodanid* in der Kälte, ziegelrotes Pulver, das sich beim Stehen mit W. zers. —  $\text{AuCN} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus goldcyanwasserstoffsaurem Kalium ( $\text{AuCN} \cdot \text{KCN}$ ) und  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ , flache farblose, gestreifte Tafeln, sl. in W., schwerer in A. l. —  $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  aus  $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot \text{KCN}$  und  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$ , farblose Prismen, in k. W. wl., in A. swl. —  $\text{Au} \cdot \text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  aus  $\text{AuCN} \cdot \text{KCN}$  u.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , feine Nadeln, aus A., s. l. l. in W., schwerer in A. —  $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  aus  $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot \text{KCN}$  u.  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , farblose Blättchen, ziemlich wl. in k. W. noch schwerer in A. — Die Quecksilberdoppelsalze der Hexamethylentetraminalkylhydroxyde sollen als Antiluetica Verwendung finden, während die komplexen Gold- u. Kupferverb. für die Bekämpfung der Tuberkulose geeignet erscheinen.

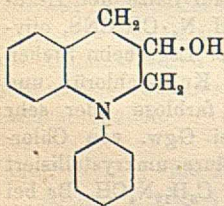
**Kl. 12p. Nr. 284260** vom 12/3. 1914. [19/5. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 284259; s. vorst. Ref.)

**Karl Heinrich Schmitz**, Breslau, *Verfahren zur Darstellung von Doppelverbindungen aus den Salzen der Hexamethylentetraminalkylhydroxyde und Salzen von Schwermetallen*, darin bestehend, daß man auf die wss. Lsgg. von *Hexamethylentetraminalkylhalogeniden* Goldchloridlsg. oder auf die wss. Lsg. von Alkalisalzen der Goldhalogenwasserstoffsäuren Hexamethylentetraminalkylhalogenide einwirken läßt. Zwecks Darst. von Goldjodürdoppelverb. der Hexamethylentetraminalkyljodide der allgemeinen Formel:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{Alkyl} \cdot \text{AuJ}_2$  werden die durch Einw. von Goldchloridlsg. oder von Alkalisalzen der Goldjodwasserstoffsäure auf Hexamethylentetraminalkyljodide in wss. Lsg. erhaltenen Perjodide mit wss. Lsgg. von Jodsalzen erwärmt.

**Kl. 12p. Nr. 284291** vom 16/10. 1913. [19/5. 1915].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Kondensationsprodukte*. Durch Einw. von *Epichlorhydrin* auf Diarylamin oder die entsprechenden Carbazolderivate werden Kondensationsprodd. erhalten, die als Ausgangsstoffe zur Darst. neuer Farbstoffe u. für pharmazeutische Zwecke Anwendung finden können. Beim Erhitzen von *Diphenylamin* mit *Epichlorhydrin* auf 160—170° unter Druck entsteht ein *Tetrahydrochinolinderivat*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$  (s. nebensteh. Konstitution), Krystalle (aus A.), F. 79°. Wird die Kondensation des Diphenylamins mit Epichlorhydrin unter milderer Bedingungen, z. B. durch etwa eintägiges Erhitzen in der 5fachen Menge Eg. vorgenommen, so hinterbleibt nach dem Abdunsten des Eg. ein hellgefärbtes, chlorhaltiges Öl; beim längeren Erhitzen der Komponenten in Eg. ist ein Fortschreiten der Rk. bemerkbar, die sich durch starke Salzsäureentw. zu erkennen gibt. Das Prod. aus *Carbazol* und Epichlorhydrin bei 250—260° ist ein dunkles Öl, sl. in Bzl., Aceton und A., durch PAe. fällbar. Die gelbbraune Lsg. in konz. Schwefelsäure enthält eine Äthersulfosäure, die sich beim Erwärmen der sauren Lsg. wieder leicht spalten läßt. Mit p-Nitrosophenol liefert das Kondensationsprod. in 80%ig. Schwefelsäure leicht ein blaues Indophenol.



**Kl. 18c. Nr. 284602** vom 26/11. 1908. [2/6 1915].

**Manganese Steel Rail Company**, Mahwah, New Jersey, V. St. A., *Verfahren der Vorbereitung von Manganstahlblöcken für die mechanische Formgebung*, z. B.

durch Walzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Blöcke auf oberhalb 1050°, vorzugsweise zwischen 1150 und 1250° liegende Temp. erhitzt werden, bis die Bestandteile des Stahles in der ganzen M. in feste Lsg. übergegangen sind, so daß die Blöcke o. dgl. durch und durch plastisch sind.

**Kl. 22b. Nr. 284700** vom 28/12. 1913. [31/5. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 267418; früheres Zus.-Pat. 268224; C. 1914. I. 205).

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Benzanthronreihe*, darin bestehend, daß man entweder in dem Verf. der Patente 267418 u. 268224 Halogensubstitutionsprodd. verwendet, oder daß man die fertigen halogenfreien oder auch schon halogenhaltigen Farbstoffe nachträglich halogeniert. Man erhält so Farbstoffe von meist klareren und zum Teil wesentlich rötteren Nuancen. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. eines chlorierten Farbstoffes mit Hilfe von Sulfurylchlorid in Ggw. von Jod, sowie für die Kondensation von *Aminodibenzanthron* mit *o*-Chlorbenzaldehyd.

**Kl. 22h. Nr. 284672** vom 16/1. 1914. [2/6. 1915].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Lösungen der Acetylcellulose*, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel *Cyclohexanon* zur Anwendung gelangt. Zum Verdünnen der Lsgg. können Benzol und seine Homologen bei Ggw. von Aceton angewendet werden.

**Kl. 24e. Nr. 284359** vom 20/9. 1913. [22/5. 1915].

**Emil Fleischer**, Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Heißgas*. Zum Zwecke, bituminöse Brennstoffe zu vergasen, wird über der Zone, aus welcher das Heißgas austritt, eine abgeordnete Brennstoffschicht (Vorwärmeschicht) geschaffen.

**Kl. 30h. Nr. 282320** vom 31/7. 1912 [25/5. 1915].

**Wilhelm Wiechowski** und **Oscar Adler**, Prag, *Verfahren zur Herstellung dauernd haltbarer, im Darne lokal wirkender Abführmittel*, dadurch gekennzeichnet, daß man auf übliche Weise hergestellte abführende Pflanzeninfuse mit wss. Lsgg. kolloidalen Eisenhydroxyds bei höherer Temp. fällt, die Filtrate mit Tierkohle versetzt, die mit den wirksamen Stoffen beladene Tierkohle von der überstehenden Fl. trennt, mit W. wäscht und hierauf bei mäßiger Temp. trocknet.

**Kl. 40a. Nr. 284571** vom 4/2. 1912. [31/5. 1915].

**Heinrich Leiser**, Charlottenburg, *Verfahren, ungeschmolzenes Wolfram oder Molybdän mit den Eigenschaften der geschmolzenen Metalle zu versehen*, dadurch gekennzeichnet, daß die betreffenden Metalle oder Metallgegenstände mit einer Paste von amorphem Wolfram oder Molybdän oder Platin, Iridium oder von Mischungen der genannten Metalle bestrichen oder imprägniert und über 1100° erhitzt werden.

**Kl. 42i. Nr. 284589** vom 19/2. 1914. [31/5. 1915].

**Paul Schmidt**, Jena, Saale, *Pipette zum Messen von kleinen Flüssigkeitsmengen*. Mit der Vorrichtung wird die zu messende Fl. durch die Einw. eines Luftstromes in den Sammelraum eines von einem Hauptbehälter abzweigenden Rohres gedrückt, so daß zwischen den Wandungen des Sammelraumes und der von ihm aufgenommenen Fl. eine Luftblase entsteht, während die Fl. durch die weitere Einw. des Luftstromes den Sammelraum auf der anderen Seite wieder verläßt und durch die Rohrfortsetzung hindurch in ein an die letztere anschließendes, mit Maßeinteilung versehenes Pipettenrohr übertritt. Sobald die in das Pipettenrohr gelangte Flüssigkeitssäule eine gewünschte, durch die Skala ablesbare Länge erreicht hat, wird der

sie vorwärts treibende Luftstrom mittels eines vor den Sammelraum geschalteten Hahnes unterbrochen, während der Luftstrom durch eine ebenfalls von dem genannten Hauptbehälter abzweigende Röhre in eine Kammer übergeleitet wird, wo er sich verdichtet und derartig auf die zwischen dem Rohrende u. dem Pipettenende bestehende Unterbrechungsstelle einwirkt, daß die Flüssigkeitssäule an dieser Stelle abreißt, so daß sich die gewünschte Flüssigkeitsmenge in dem Pipettenrohr befindet und aus diesem entnommen werden kann.

**Kl. 48 a. Nr. 284608** vom 1/12. 1912. [31/5. 1915].

**Heinrich Oettinger**, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Darstellung galvanischer Niederschläge von Eisen und Eisenlegierungen aus Bädern, die mit Alkali- oder Erdalkalicarbonaten oder Bicarbonaten bis zur Neutralierung versetzt sind*, dadurch gekennzeichnet, daß man den Bädern Borsäure frei oder in Form von Salzen zufügt. Derartige Bäder geben von Anfang an hellfarbige, gleichmäßige Ndd.

**Kl. 48 b. Nr. 284554** vom 5/7. 1913. [31/5. 1915].

(Zus.-Pat. zu Nr. 282899; C. 1915. I. 775.)

**Emil Fritsch**, Niederlöbnitz-Kötzschenbroda, *Verfahren zur Herstellung von Aluminiumüberzügen auf Blech*. Das Aluminiumpulver wird mit Zinn in sehr fein zerteiltem Zustande mittels einer Emulsion aus Harzen, Öl u. dgl., die nicht oxydieren und Schlacken bilden, auf die zu behandelnden Bleche aufgetragen u. alsdann auf etwa 200° angemessene Zeit erhitzt.

**Kl. 55 b. Nr. 284681** vom 13/2. 1914. [2/6. 1915].

**Max Müller**, Finkenwalde b. Stettin, und **Ottomar Heigis**, Pilsen, Böhmen, *Verfahren zur Herstellung von Zellstoff aus stark verholzten Pflanzen, wie Jute, Manila, Schilf, Bambus, Esparto und ähnlichen Stoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß die Pflanzen mit einer Lauge, die als wesentliche Bestandteile essigsäure und schwefligsaure Alkalien gel. enthält, unter Überdruck gekocht werden.

**Kl. 57 b. Nr. 284423** vom 24/2. 1914. [22/5. 1915].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder in blauen Tönen*, dadurch gekennzeichnet, daß man die mittels der Monoalkyläther des 1,4-Dioxynaphthalins entwickelten schwarzen Bilder mit Oxydationsmitteln behandelt, wobei man die letzteren zweckmäßig in der Form der photographischen Abschwächer zur Anwendung bringt. Das Verf. eignet sich ganz besonders zur Herst. von kinematographischen Films in blauer Farbe.

**Kl. 79 c. Nr. 284458** vom 17/8. 1913. [26/5. 1915].

**Alwin Delling**, Nordhausen, *Verfahren zum Bleichen von Tabakblättern unter Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd*. Die Blätter werden nacheinander mit einer wss. Lsg. von reinem Wasserstoffsuperoxyd und einer mit einer geeigneten S. angesäuerten wss. Lsg. behandelt.

**Kl. 85 b. Nr. 284635** vom 12/9. 1912. [2/6. 1915].

**Robert Gans**, Berlin-Grunewald, *Verfahren zur Entfernung von Sauerstoff aus Wasser für häusliche und gewerbliche Zwecke*, dadurch gekennzeichnet, daß man dem W. reduzierende Schwefelverb., wie schweflige S. oder hydroschweflige S. oder eine der Polythionsäuren oder Schwefelwasserstoff oder deren Salze mit oder ohne Zusatz eines katalytisch wirkenden Sauerstoffüberträgers hinzufügt.