Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II. Nr. 3. 16. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

—, *Prof. Dr. Albert Hesse.* Kurzer Nachruf auf den am 10. Mai gestorbenen Redakteur des Chem. Zentralblatts (1902—1923) u. Hinweis auf seine Arbeiten über äth. Öle. (Chem.-Ztg. **48**. 327.) JUNG.

C. Neuberg, *Jacques Loeb* †. Nachruf auf den am 11/2. 1924 im 64. Lebensjahre verstorbenen Physiologen, welcher seit 1910 die biolog. Abt. des ROCKEFELLER-Inst. zu New York leitete. (Biochem. Ztschr. **146**. 387—88.) A. R. F. HESSE.

Zygmunt Klemensiewicz, *Tadeusz Godlewski, Nachruf.* (Roczniki Chemji **3**. 192—99. 1923.) SCHÖNFELD.

Ulick R. Evans, *Das Gesetz von den bestimmten Proportionen im Lichte moderner Forschung.* Vf. will zeigen, daß zwischen Mischkrystallen u. chem. Verbb. keine scharfe Grenze besteht. Bei Legierungen liegt häufig der maximale F. (maximale therm. Beständigkeit) bei einfachen atomaren Verhältnissen, z. B. AuMg; bei Bi-Tl aber bei der Zus. $BiTl_{7,32}$ Au-Ag-Legierungen zeigen kein Schmelzpunktsmaximum, wohl aber ein Härtemaximum (Maximum mechan. Beständigkeit) bei der Zus. AuAg. Verss. von TAMMANN (Ztschr. f. Metallkunde **13**. 406; C. **1921**. III. 1399) über die Einwirkungsgrenze von HNO_3 auf AuAg u. AuCu-Legierungen haben ergeben, daß diese ziemlich zusammenfällt mit einem Gehalt eines Vielfachen von 1/8 mol. Au, so daß also Körpern von der Zus. AB_7 A_2B_6 A_3B_5 A_4B_4 . . . A_7B besondere chem. Bedeutung zukommt. Trotzdem werden solche Körper bisher nicht als Verbb. bezeichnet. Ihre höhere Beständigkeit kann meist physikal. erklärt werden. Viel Oxyde von Metallen, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, zeigen wechselnde Zus., ihr Zersetzungsdruck steigt schrittweise mit dem O-Gehalt, wodurch sie sich von Mischungen unterscheiden. Bei Fe sind Fe_2O_3 u. Fe_3O_4 lediglich als Endglieder einer solchen Oxydreihe zu betrachten. Ähnliches gilt von den Oxyden des Pt, Ir, Ni, Mo, W vielleicht auch Ag, Pb u. Th. Vf. nimmt an, daß im Gitter nicht Fe_2O_3 u. Fe_3O_4 nebeneinander bestehen, sondern daß ein einziges aus Fe u. O bestehendes Gitter vorliegt. — Ebenso sind $TlCl_3$ + n TlCl, die Subhalogenide des Bi u. Sulfide von Fe u. Cu aufzufassen. Das Auftreten des Härtemaximums bei äquiatomarer Zus. kann wie die „Einwirkungsgrenze" nur erklärt werden, wenn man eine geordnete, nicht sporad. Verteilung der Komponenten im Gitter annimmt. (Trans. Faraday Soc. **19**. 420—32. 1923.) REI.

Z. Wojnicz-Sianożęcki, *Periodisches System der chemischen Elemente im Zusammenhang mit der Struktur und Bewegung der Atome.* (Vgl. Roczniki Chemji **1**. 244; C. **1923**. III. 191.) Unter Auffassung der Atome als komplizierte Resonatoren, die die ganze Tonleiter der möglichen Oszillationen besitzen oder als ein Gleichgewichtssystem von Elektronen, hervorgegangen aus der positiven Kernladung, wird eine Theorie des periodischen Systems entwickelt, deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind. (Roczniki Chemji **3**. 261—91. 1923. Freie Hochschule Warschau.) SCHÖNFELD.

William A. Noyes, *Positive und negative Valenzen.* Vortrag. Nach einer längeren Einleitung über die histor. Entw. der Frage nach der Art der Bindung im Mol. legt Vf. im Anschluß an die von LEWIS u. LANGMUIR entwickelte Anschauung, daß ein Elektronenpaar die Bindung zwischen den Atomen herstellt, seine Auf-

fassung in 3 Sätzen nieder. — 1. In vielen Rkk. bleibt das Elektronenpaar bei einem der sich trennenden Atome. Ist die Neigung, bei einem der beiden Atome zu bleiben, stark ausgeprägt, so wird man dieses Atom negativ, das andere positiv nennen. — 2. Zwischen polaren u. nichtpolaren Verbb. besteht nur ein gradueller Unterschied. Viele der sogenannten nichtpolaren Verbb. trennen sich während der Rk. in positive u. negative Teile; es ist möglich, daß die sogenannten polaren Verbb. die Atome in stabilen Konfigurationen zusammenhalten u. daß sie in der Lsg. sich nicht immer bis zu einem hohen Grade ionisieren. — 3. Die Valenzelektronenpaare kreisen wahrscheinlich auf Bahnen, analog der Theorie von Bohr.

Nachdem Vf. die Verhältnisse der polaren Verb. am NaCl kurz kennzeichnet, geht er zu den sogenannten nichtpolaren Verbb. über u. bespricht eingehend die B. von NCl_3 aus NH_3 u. Cl_2, die er nach Satz 2 erklärt. Gestützt wird die Ansicht durch das Verh. der unterchlorigen Säure, die im Dampfzustande über 25° in Cl^+ u. ClO^- ionisiert. — H zeigt alle Grade der Polarität — von verd. starken Säuren über Kohlensäure bis zu den Verbb. der Keto-Enol Tautomerie (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 2959; C. **1924**. I. 474). Im Anschluß an Ausführungen über den zweiten Teil des 2. Satzes bespricht Vf. eingehend die Valenzverhältnisse des N in der Camphonansäure, in $(CH_3)_3(C_2H_5)N(OH)$, in NOCl, in den Diazoverbb. u. den beiden isomeren Verbb. $[(CH_3)_3N \cdot OCH_3] \cdot OH$; $[(CH_3)_3N \cdot OH] \cdot OCH_3$. Im Hinblick auf die Größe der Valenzen ist S im Hydrat der Schwefelsäure 6-wertig, Cl in der Perchlorsäure 7-wertig; weiter weist Vf. hin auf die Verschiedenartigkeit der Anlagerung von HBr an Propylen-1, Butylen-1, Acrylsäure, Allylbromid, auf die Addition von NCl_3 an Buten-1, auf die verschiedene Substitution der Kernwasserstoffe im Toluol, Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid u. gibt zum Schluß eine Übersicht über die durch die Atomforschung erschlossenen Tatsachen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 425—40.) Behrendt.

Guido Carobbi, *Über den mutmaßlichen Isomorphismus der Uranylverbindungen mit denen der isomorphogenen Metalle der Magnesiumgruppe.* Vf. hat weder Tripelnitrate noch -sulfate mit dem Uranylradikal darstellen können; auch Verbb., in denen das zweiwertige Metall nur teilweise durch $(UO_2)^{\cdot\cdot}$ ersetzt war, konnte er nicht erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. I. 228—31. Neapel.) Dehn.

Daniel Berthelot, *Bemerkung zum Aufsatz von Bochet betreffend das Gesetz korrespondierender Zustände.* (Vgl. Bochet, C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 992; C. **1924**. I. 1309.) Vf. hält seine Kritik aufrecht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1117.) Bikerman.

Fred. Wallerant, *Über die Diffusion in Mischkrystallen.* Auf Grund von Verss. mit *Azobenzol* u. *Stilben* bezw. *Dibenzyl*, $C_{14}H_{14}$, die bei der mkr. Unters. selbst nach drei Jahren keine Diffusion zeigen, kommt Vf. unter Berücksichtigung anderer Eigenschaften zu dem Schluß, daß unter den isomorphen Stoffen keine Diffusion stattfindet. (Bull. Soc. franç. Minéral. **47**. 9—12.) Enszlin.

E. Moles und **R. Miravalles**, *Über die Kontraktion von leeren Gefäßen bei Messungen der Gasdichte.* (Journ. de Chim. physique **21**. 1—9. — C. **1923**. IV. 349.) Bikerman.

Alfons Klemenc und **Walter Remi**, *Experimentelle Untersuchung über die Koeffizienten der inneren Reibung von Stickoxyd und Propan und deren Mischungen mit Wasserstoff.* Vff. bestimmen die innere Reibung von *NO*, *NO-H_2-Gemischen*, *C_3H_8* u. *C_3H_8-H_2-Gemischen* nach der Methode von Rankine (vgl. Monatshefte f. Chemie **13**. 73. [1892]), welche wegen ihrer Einfachheit u. Genauigkeit besonders empfohlen wird. Die Gase sind nach allen Vorsichtsmaßregeln getrocknet worden. Die Fallröhre mußte vollkommen fettfrei sein. Die Messungen wurden bei der Temp. von Leitungswasser u. bei 100° ausgeführt. Die Temp.-Abhängigkeit der

inneren Reibung η eines Gases wird für ein großes Temp.-Intervall wiedergegeben durch die Formel von Sutherland (Philos. Magazine [5] **36**. 507 [1893]):

$$\eta_1 = \eta_2 \frac{1 + C/T_1}{1 + C/T_2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}},$$

wobei C die sog. Sutherlandsche Attraktionskonstante, eine für das Gas charakterist. Konstante ist. Für den Absolutwert der inneren Reibung (im cm-g-sec-System) der *Luft* bei $T = 273$ wurde $\eta_0 = 172{,}5 \cdot 10^{-6}$ gefunden u. $C = 116{,}1$; für CO_2 $\eta_0 = 138{,}2 \cdot 10^{-6}$; $C = 263{,}4$, für H_2 $\eta_0 = 84{,}9 \cdot 10^{-6}$; $C = 90{,}7$, u. für nach Emich dargestelltes NO ist $\eta_0 = 179{,}7 \cdot 10^{-6}$; $C = 162{,}2$. Diese Werte stimmen vollständig mit denen von Vogel (vgl. Ann. der Physik [4] **43**. 1268; C. **1914**. I. 1803) nach einer ganz andern Methode gemessenen überein, u. die von diesen abweichenden Werte von Graham (Philos. Transact. Roy. Soc. London **3**. 573 [1846]) sind dadurch widerlegt. — Bei Mischungen von H_2-NO ergibt sich für η nur eine angenäherte Übereinstimmung mit der Formel von Puluj:

$$\eta_{\text{Mischung}} = \frac{\eta_1 \left(\frac{p_1}{p} + \frac{p_2}{p} \cdot \frac{m_2}{m_1}\right)^{1/2}}{\left[\frac{p_1}{p} + \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}\right)^{1/2} \frac{p_2}{p}\right]^{1/2}};$$

p_1, p_2 sind die Partialdrucke, m_1, m_2 die Mol.-Geww., η_1, η_2 die Koeffizienten der inneren Reibung der Komponenten. C der Mischung kann aus den C-Werten der Komponenten nach der Mischungsregel berechnet werden. C_3H_6 wurde nach Köhnlein (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 561) durch Erhitzen von n-Propyljodid mit wasserfreiem $AlCl_3$ dargestellt. Nach der Reinigung wurde es durch Explosion einer bekannten Menge mit O_2 analysiert. Die Messung ergab $\eta_0 = 75{,}2 \cdot 10^{-6}$, $C = 323{,}7$. Die Werte stimmen mit aus anderen Beziehungen berechneten gut überein. Nach der Formel von Puluj ergibt sich bei Mischungen von C_3H_6 u. H_2 ein Maximum für η ($91 \cdot 10^{-6}$) bei 8% C_3H_6, während das beobachtete Maximum bei 15% C_3H_6 liegt u. zu $97 \cdot 10^{-6}$ gefunden wurde. Bis zu diesem C_3H_6-Gehalt der Mischung steigt η_0 rapide an. (Monatshefte f. Chemie **44**. 307—16. Wien, Univ.) Josephy.

N. S. Kurnakow, *Über die innere Reibung und Schmelzbarkeit binärer Systeme.* (Verss. von **D. Krotkow, M. Oksmann, N. Beketow, S. Perelmutter, F. Kanow, J. Finkel.**) Vf. hat früher (vgl. Kurnakow u. Efremow, Ztschr. f. physik. Ch. **85**. 401; C. **1914**. I. 231) nachgewiesen, daß zwischen den Grundtypen der Schmelzdiagramme u. der *Viscosität* gewisse Beziehungen bestehen. Die B. einer exothermen Verb. in einem homogenen Mittel wird in der Regel von einer Zunahme der Viscosität begleitet; das Maximum der Reibung gelangt mit steigender Temp. zum Verschwinden, die Kurven bekommen die Gestalt stetiger Linien. In ausführlichen Tabellen u. Kurven werden für diese Annahme weitere Beweise erbracht. Untersucht wurden zunächst *Naphthalin-Nitrobenzol*, *-m-Dinitrobenzol* u. *-Trinitrobenzolgemische*, wobei sich ergab, daß die von Kremann (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **113**. 878 [1904]) aus diesen Verbb. beschriebenen Anlagerungsprodd. nur in festem Zustande existenzfähig sind; beim Schmelzen oder Auflösen dissoziieren sie so stark, daß sie auf den Isothermen der inneren Reibung nicht mehr zum Vorschein kommen. Weiter wurden gemessen die Viscositäten der Gemische C_6H_5-$SbCl_3$, $C_{10}H_8$-$SbCl_3$, $CH_2(C_6H_5)_2$-$SbCl_3$, $CH(C_6H_5)_3$-$SbCl_3$ u. $SbBr_3$, wobei die Entstehung der schon früher von Menschutkin (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**. 1079; C. **1912**. II. 1436) beschriebenen Verbb. aus den Isothermen der inneren Reibung gleichfalls abgeleitet werden konnten. Im Falle $CH(C_6H_5)_3$-$SbBr_3$ weisen diese Isothermen auf das Vorhandensein einer chem. Wechselwrkg. in der fl. Phase, die mittels des Schmelzdiagramms nicht nachgewiesen worden war. Das

Maximum der Isotherme der inneren Reibung von $(C_6H_5)_2CO$-$SbBr_3$ verschiebt sich bei Erniedrigung der Temp. nach der Verb. $CO(C_6H_5)_2 \cdot SbBr_3$; desgleichen wurde in Übereinstimmung mit der therm. Analyse eine Verb. $C_6H_5CO \cdot CH_3 \cdot SbBr_3$ festgestellt, die in fl. Zustande sehr wenig dissoziiert ist, ferner Verb. $C_6H_5NH_2 \cdot SbCl_3$. — Gemische $(C_2H_5)_2O$-$SbCl_3$ zeigen, daß bei steigender Temp. die Isothermen flacher werden u. sich der allgemeinen Regel entsprechend nach der Seite der viscoseren Komponente verschieben; es existiert wahrscheinlich eine feste Verb. $(SbCl_3)_2 \cdot (C_2H_5)_2O$. Ähnlich wie die Isothermen des letztgenannten Gemisches verhalten sich die von CH_3COCH_3-$SbCl_3$. — Die Viscositätsisothermen u. der Temp.-Koeffizient der inneren Reibung für Gemische von $SnCl_4$ mit *Estern von* $HCOOH$, CH_3COOH, n-C_3H_7COOH u. C_6H_5COOH bestehen aus kontinuierlichen Kurven mit Maxima bei 33,3—40 Mol.-% $SnCl_4$. Die Diagramme der *Äthylester* von $HCOOH$ u. CH_3COOH-$SnCl_4$ deuten auf eine in der fl. Phase existierende Verb. $1 SnCl_4 \cdot 2$ *Ester*. Die gleichen Verbb. entstehen wohl auch mit $C_3H_7CO_2C_2H_5$ u. $C_6H_5CO_2C_2H_5$, sie zeigen jedoch bei Erhöhung der Temp. stärkere Dissoziation. Bei Benzoesäureester deutet das Diagramm auch noch auf Verb. $SnCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$. — Zur Ermittelung des Schmelzdiagramms der $SnCl_4$-Ester-Verbb. wurde die von Schröder (Ztschr. f. physik. Ch. 11. 419 [1893]) angegebene Methode benutzt; es wurden auch aus den so ermittelten Diagrammen u. den Viscositätsisothermen übereinstimmende Ergebnisse erzielt. Die Verb. aus $SnCl_4$ u. $C_2H_5CO_2C_2H_5$ zeigt ihrem Verh. nach eine Zwischenstellung von $SnCl_4 \cdot CH_3COOH$ u. C_3H_7COOH. Die Analyse ergab Verb. $SnCl_4 \cdot 2 C_2H_5CO_2C_2H_5$. Durch Beimengung von Verunreinigungen wurde die Viscosität dieser Verb. vergrößert: z. B. hob ein Zusatz von 8% W. die Viscosität auf etwa das $1^1/_2$-fache. — Für das Gemisch mit maximaler Viscosität hat die Substitution von C_2H_5 durch C_3H_7 in $HCO_2C_2H_5$ nur eine sehr geringe Abnahme des Viscositätskoeffizienten zur Folge. — Anders als $SbCl_3$ verhält sich $SnCl_4$ gegen C_6H_6, beim Mischen der beiden letztgenannten Verbb. findet merkliche Abkühlung statt, die Isothermen sind von denen der früheren Verbb. wesentlich verschieden, sie sind fast gerade Linien, es findet also keine chem. Verb. statt. Ein Vergleich des Verh. von $SnCl_4$ gegen C_6H_6 u. die vorher erwähnten Ester scheint darauf hinzudeuten, daß als akt. Faktor für den chem. Prozeß der Sauerstoff verantwortlich zu machen ist, u. zwar muß man dem O der OC_2H_5-Gruppe größere Wrkg. zuschreiben als dem O des Säurerestes mit Rücksicht darauf, daß die Intensität des Prozesses am größten ist beim Mischen von $SnCl_4$ mit H_2O, C_2H_5OH u. $(C_2H_5)_2O$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 81—117. Petersburg, Polytechn. Inst. u. Akad. d. Wissensch.) Haberland.

K. Hrynakowski, *Über den Mechanismus der Krystallbildung.* In Übereinstimmung mit Mark wird festgestellt, daß an der Oberfläche der Krystalle ein „Grenzhäutchen" besteht. Die Struktur des Häutchens ist von der inneren Struktur der Krystalle verschieden, sie adsorbiert Kolloide u. im Allgemeinen keine Krystalloide. Der Adsorption unterliegen nur Atomkrystalloide isomorpher Substanzen oder solcher, welche Mischkrystalle zu bilden vermögen. Es wird experimentell nachgewiesen, daß die Löslichkeit des Krystallhäutchens eine andere ist, als die des Innern des Krystalls; es gelang Krystallskelette zu erhalten, deren Inneres gel. war u. nur das Häutchen zurückgeblieben war. Daraus kann man schließen, daß die kolloiden Teilchen an der Krystalloberfläche nur vorübergehend existieren unter Umwandlung in den atomkrystalloiden Zustand. Der Krystallisationsvorgang besteht demnach aus 2 Prozessen. 1. Die erste Umwandlung besteht in der Orientierung der Moleküle, hervorgerufen durch Wärmeströmungen als Resultat der Krystallisationswärme. Für den stationären Zustand ist die Richtung dieser Ströme nur von der Wärmeleitfähigkeit der Lsg. u. des Krystalls abhängig, was einfache Flächen ergibt. In nicht stationärem System ist die Richtung der Wärme-

ströme nicht allein von der Leitfähigkeit der Lsg. u. des Krystalls abhängig, sondern sie wird abgelenkt durch Einw. von Konvektionsströmen. — 2. Der zweite Prozeß, die Umwandlung fl. Teilchen in Atomkrystalloide ist von der Struktur des Grenzhäutchens abhängig, bei deren Beschädigung der Krystallisationsvorgang gestört wird. Ein Krystall wird als ein Flächenmodell des thermodynam. Gleichgewichts betrachtet. Im n. System, bei konstanter Krystallisationstemp. entstehen Krystallflächen, deren Wachstumsrichtung in den Grenzen $1 + 2(S)^2 - 2(S)\sqrt{1 + (S)^2}$ und $1 + 2(S)^2 + 2(S)\sqrt{1 + (S)^2}$ liegt. Bei der Krystallisation bei nicht konstanter Temp. sind die Richtungen der Wärmeströmungen gestört, wodurch vicinale Flächen entstehen. (Roczniki Farmacji 1. 121—36. 1923.) Schönfeld.

C. E. Guye, *Das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle und die Kontaktwirkung von Oberflächen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **176.** 835; C. **1923.** III. 1334.) Für die Reaktionsfähigkeit von Gasmoll. ist nicht ihre Energie, vielmehr ihre Bewegungsgröße maßgebend. Die Energie eines Mol. ist davon unabhängig, ob es auf eine Wand oder ein anderes Mol. anprallt, die Änderung der Bewegungsgröße ist im ersten Falle doppelt so groß; ein auf die Wand stoßendes Mol. erfährt bei Geschwindigkeit v dieselbe Erschütterung, als während eines Zusammenstoßes mit einem anderen Mol. bei Geschwindigkeit $2v$. Da die Anzahl von Moll., die eine v überschreitende Geschwindigkeit haben, größer ist, als die von Moll. mit Geschwindigkeit $> 2v$, so ist ein größerer Bruchteil von Zusammenstößen mit der Wand wirksam, als bei Zusammenstößen im Gas. Diese die Rk. begünstigende Wrkg. der Wand ist um so stärker ausgeprägt, je größer die krit. Geschwindigkeit, je stabiler das reagierende Mol. ist. Die Überlegung gilt für elast. Stöße, im Falle unelast. Stöße übt die Wand eine verzögernde Wrkg. aus; im Falle halbelast. Stöße sind alle Zusammenstöße gleichwertig. (Journ. de Chim. physique **21.** 15—24. Genf.) Bikerman.

William Walter Hurst und Eric Keightley Rideal, *Die aktivierende Wirkung von Palladium auf Kupfer.* Teil I. *Katalytische Verbrennung.* Die durch Pd-Zusatz bewirkte Steigerung der katalyt. Wrkg. von Cu bei Verbrennung von CO-H_2-Gemischen beruht nicht auf „Peptisierung" bezw. bloßer Oberflächenvergrößerung des Cu; ebensowenig ist sie ein additiver Effekt aus der Cu- u. Pd-Wrkg.; sondern sie beruht auf dem besonderen Zustand der Atome an der Cu-Pd- bezw. (CuO)Pd-Grenzfläche. Vff. beweisen dies, indem sie das Verhältnis verbranntes CO zu verbranntem H_2 messen u. seine Abhängigkeit vom Pd-Gehalt des Cu sowie von der Temp. untersuchen. Dies Verhältnis (r) ist, bei gleicher Zus. des Metall- u. Gasgemisches, unabhängig vom Gesamtbetrage der Verbrennung, d. h. von der erreichten „Aktivität" des Katalysators. Bei Annahme bloßer Oberflächenvergrößerung des Cu müßte r auch vom Pd-Gehalt unabhängig sein; im Falle additiver Wrkg. müßte r mit steigendem Pd-Gehalt sinken, entsprechend der größeren Wrkg. des Pd auf die H_2-Verbrennung. Tatsächlich steigt r bei gegebener Temp. mit steigendem Pd-Gehalt bis zu einem Maximum bei 0,2% Pd u. fällt dann ab; bei 1,7% Pd hat es den gleichen Wert wie reines Cu, bei 5% Pd einen erheblich tieferen. Das Abfallen beruht auf Überlagerung der reinen Pd-Wrkg. auf H_2, das Ansteigen auf der spezif. Aktivität der Cu-Pd-Grenzfläche für die CO-Verbrennung. Von der Temp. hängt r derart ab, daß sowohl für reines Cu wie für Cu-Pd-Gemische der r-Wert von 130—175° steigt u. dann plötzlich stark fällt. Zur Erklärung dieses Maximums bei 175° weisen Vff. darauf hin, daß nach Palmer (Proc. Royal Soc. London [Serie A] **103.** 454; C. **1924.** I. 151) unterhalb 175° Cu_2O, oberhalb dagegen CuO als direktes Oxydationsprod. des Cu auftritt; Vff. nehmen an, daß die Oberflächenverb. $Cu_2O \cdot CO$ stabiler ist als die

$CuO \cdot CO$, während die entsprechenden Oberflächenverbb. $Cu_2O \cdot H_2$ u. $CuO \cdot H_2$ beide gleichmäßig instabil seien.

Verwendetes Gasgemisch 80% H, 10% CO, 10% O_2 innerhalb enger Grenzen. Darst. des Metallgemisches durch Fällung gemeinsamer Lsgg. der Nitrate mittels Na_2CO_3 u. abwechselnde Red. u. Oxydation zwecks „Aktivierung". Darst. u. Reinigung der Gase, Beschreibung des Verbrennungsapp. s. Original. Ermittlung der verbrannten ccm CO u. H_2 durch volumetr. Best. von CO, CO_2 u. O_2 im Endgase (App. nach Haldane; verwickelte Umrechnungsformel im Original); teilweise Kontrolle durch gravimetr. u. Explosionsanalyse. Tabellen u. Diagramme s. Original. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 685—94.) Arndt.

William Walter Hurst und **Eric Keightley Rideal**, *Die aktivierende Wirkung von Palladium auf Kupfer.* Teil II. *Die Adsorption von Wasserstoff und Kohlenoxyd.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vff. messen die von Cu, ohne u. mit Pd, aus CO, H_2 u. CO + H_2 adsorbierten ccm sowie deren %-Gehalt an CO. Hierzu dient eine Feinapparatur (Zeichnung u. genaue Beschreibung im Original), die auf dem großen Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit beider Gase beruht; Analyse durch Widerstandsmessung eines in der Gasprobe befindlichen Pt-Glühfadens, nach Eichung mittels bekannter Gasgemische. Die Apparatur ermöglicht Analysen von 0,13 ccm Gas (n. D. T.) mit Genauigkeit von 0,1% bis herab zu Drucken von 20 mm Hg. Eine feine Gasbürette (Sperrfl. Hg) u. das Gefäß mit dem Katalysator sowie eine Töplerpumpe sind durch Capillarsystem u. Hähne mit den Analysenzellen verbunden. Das Vol. des Katalysatorgefäßes usw. wird durch Füllung mit N_2 ermittelt. Adsorbiertes Gasvol. wird direkt gefunden; sein %-Gehalt an CO indirekt aus dem CO-Gehalt des nicht adsorbierten Gases.

Das adsorbierte Vol. von reinem H_2 ist zwischen 760 u. 200 mm unabhängig vom Druck; hier ist die Metalloberfläche völlig an H_2 gesättigt. Vff. führen dies darauf zurück, daß H_2 nur in monomolekularer Schicht adsorbiert werde, während CO-Molekeln mehrere Schichten übereinander bilden könnten. Zur Erklärung wird angenommen, daß die CO-Molekeln polar seien u. daher die Molekeln der ersten Schicht ihrerseits eine zweite Schicht elektr. binden können usw., während dies bei den unpolaren H_2-Molekeln nicht möglich sei. Bei Adsorption von CO (760 mm) an Pd-haltigem Cu können sich 13 Molekelschichten CO bilden. Dagegen wird aus dem Gemisch von CO u. H_2 viel weniger Gesamtgas adsorbiert, als die Summe der adsorbierten Einzelgase betragen würde. Dies wird dadurch erklärt, daß eine teilweise Besetzung der ersten Schicht mit H_2-Molekeln das zusammenhängende CO-Dipolsystem unterbricht u. daher das Anbauvermögen der ersten Schicht auch für CO-Molekeln schwächt. Z. B. ist bei 760 mm das von Cu u. von Cu + Pd adsorbierte Mischgasvol. nur noch je doppelt so groß wie das Sättigungsvol. an reinem H_2; hier ist die adsorbierte Schicht also nur 2 Molekeln dick. — Bei Pd-haltigem Cu ist der relative Anteil an CO im adsorbierten Gemisch höher als bei reinem Cu; dies beruht auf der Grenzflächenaktivität für CO u. steht in Einklang mit den Befunden bei der katalyt. Verbrennung. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 694—705. Cambridge, Univ.) Arndt.

Charles Moureu, **Charles Dufraisse** und **Jacques Panier des Touches**, *Autoxydation und antioxygene Wirkung. Katalytische Eigenschaften jodierter Phenole.* (Vgl. Moureu u. Dufraisse, C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 824; C. **1924**. I. 1891.) Die in den früheren Arbeiten geschilderten „antioxygenen" Eigenschaften der Phenole u. von J veranlaßten Vff., nunmehr jodierte Phenole bzgl. ihres Verh. zur Autoxydation des *Acroleins* zu prüfen. Es kamen zur Unters.: *1,2-Jodphenol*, *1,2,6-Dijodphenol*, *1,3,4-Dijodphenol*, *1,2,4,6-Trijodphenol*, *2,6-Dijodhydrochinon*; ferner um den Einfluß einer verdeckten OH-Gruppe zu untersuchen, *Monojodhydrochinondimethyläther* u. die entsprechende J-freie Verb. Bzgl. der

5 erstgenannten Jodverbb. ergab sich, daß ihre antioxygene Wrkg. ungefähr dieselbe ist, wie die der nicht jodierten Phenole, Einführung von J in den Kern verstärkt also ihre Wrkg. nicht. Der *Hydrochinondimethyläther* zeigt zuerst schwach verzögernde Wrkg., dann bald Beschleunigung, ebenso verhält sich die jodierte Verb. Gemische von *Hydrochinon* + CH_3NH_2HJ verhalten sich so, als ob nur Hydrochinon anwesend wäre, die Wrkg. des J-Salzes tritt nicht verstärkend hervor. — 2,6-Dijodhydrochinon verhält sich gegenüber *Butyl-* u. *Isovaleraldehyd* ebenso wie gegen Acrolein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1497—501.) Haberland.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

J. D. Main Smith, *Atomstruktur.* Vf. weist darauf hin, daß die Unterss. von Dauvillier (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 476; C. **1924**. I. 2669) seine theoret. Feststellungen (Chemistry **43**. 323; C. **1924**. I. 2666) bestätigen, daß das L-Niveau nicht, wie Bohr annimmt, 2 Untergruppen zu je 4 Elektronen enthält. (Chemistry and Ind. **43** 548—49. Birmingham, Univ.) Behrle.

Suzanne Veil, *Das Schicksal des α-Teilchens.* Bericht über Rutherfords Arbeiten bzgl. der Elektronenaufnahme durch α-Teilchen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. **35**. 166—170.) Bikerman.

Gerhard Kirsch und **Hans Pettersson**, *Die künstliche Zerstörung der Atome.* In Fortsetzung der früheren Verss. (Philos. Magazine [6] **47**. 500; C. **1924**. I. 2561) bestimmen die Vff. die Reichweite der bei der Atomzertrümmerung durch α-Strahlen ausgelösten H-Teilchen unter einer Beobachtungsrichtung von 90° zum einfallenden Strahl bei *C* (Graphit, Diamant, Paraffin) zu 6 cm. Es kommen etwa 200 H-Teilchen auf 10^7 α-Partikelchen. Schwerere Teilchen als H-Partikelchen wurden nicht beobachtet. Die früheren Resultate an *Si* u. *Be* wurden bestätigt. O_2 zeigt in Richtung des α-Strahls Teilchen mit Spuren von 9 cm. (Nature **113**. 603. Wien, Inst. f. Radiumforschung.) Becker.

Hawksworth Collins, *Die Struktur des Schwefels.* (Vgl. Chem. News **128**. 81; C. **1924**. I. 2857.) Die Struktur wird durch Bildungswärme u. Atomvol. des *S* belegt. — Die gemachten Beobachtungen demonstrieren folgende Zusammenhänge. — 1. Das Gesetz der Bildungswärme. Bei einem Element ist sie proportional dem Prod. aus At.-Gew. u. der Vol.-Änderung. Es gibt 2 verschiedene Serien: die Na-Elemente u. Unter-Na-Elemente. — 2. Das Gesetz der relativen Volumina. Das relative Vol. eines Atoms ist die Summe der relativen Voll. der Teile, eines oder mehrere können 0 sein. — 3. Die Bildungswärme in Cal ist häufig gleich einem einfachen Vielfachen eines Atomvol. dieses Elementes. So sind 2 Voll. des S 15,53 bezw. 30,68 u. 2 Bildungswärmen 15,53 u. 30,681. Ein Vol. des V. ist 17,76. Eine Bildungswärme 53305 = 3 × 17768 (vgl. Chem. News **128**. 100; C. **1924**. I. 2489). (Chem. News **128**. 289—91.) Behrendt.

H. Nagaoka, **Y. Sugiura** und **T. Mishima**, *Die Bindung der Elektronen im Kern des Quecksilberatoms.* Bei dem Vergleich der für die Satelliten einer Spektrallinie u. den Isotopen berechnete Beziehung (Nature **113**. 459; C. **1924**. I. 2407) mit dem *Hg*-Spektrum beobachteten die Vff., daß die Satelliten der Linie 3131,84 dieser Beziehung nicht gehorchen, da die Wellenlängendifferenz zu klein ist. Zur Erklärung dieser Tatsache nehmen sie an, daß die Bindung der Protonen in den Kernen, welche aus mehreren Isotopen bestehen, sehr verwickelt wird. Es seien z. B. eine Anzahl von Elektronen einerseits u. eine Anzahl von Protonen andererseits miteinander verbunden. Diese beiden entgegengesetzt geladenen Teilchen sind quasi elast. miteinander verbunden, u. im Fall der Linie 313,184 macht das negative die Schwingung des positiven mit. Für diese Hypothese wird eine mathem. Ableitung gegeben. (Nature **113**. 567—68. Komagome, Kongo, Tokyo.) Becker.

Louis A. Turner, *Eine Methode zur Schätzung der mittleren Lebensdauer angeregter Quecksilberatome.* Vf. stellt im Anschluß an die Verss. von CARIO und FRANCK (Ztschr. f. Physik **11**. 161; C. **1923**. I. 1114) über die Dissoziation von H_2 beim Zusammenstoß mit zur Resonanzstrahlung angeregten Hg-Atomen theoret. Betrachtungen über die Dauer des angeregten Zustandes an. Die entwickelten Gleichungen für den Zusammenhang zwischen dem Betrag der entstehenden H-Atome einerseits u. dem H_2-Druck andererseits stehen mit dem experimentellen Befund von CARIO u. FRANCK in Einklang; sie führen zu einem Wert von etwa 10^{-7} sec für die mittlere Lebensdauer eines angeregten Hg-Atoms, falls die Größenordnung der Durchmesser von Hg-Atomen u. H_2-Moll auf 10^{-7} bis 10^{-8} cm veranschlagt wird. Eine weitere Betrachtung in Anschluß an die Verss. von WOOD (Philos. Magazine [6] **23**. 689; C. **1912**. I. 1962) über die Abnahme der Fluorescenz angeregten Hg-Dampfes infolge von Zufügung von Luft führt zu einer weniger guten Übereinstimmung. Vf. erweitert deshalb die Theorie u. nimmt die Wirksamkeit aufeinanderfolgender Stöße angeregter Hg-Atome an, was jedoch die Form der Gleichung nicht beeinflußt. Für höhere Drucke deckt sich die Theorie qualitat. mit den experimentellen Beobachtungen, vermutlich ist in Luft cet. par. der Betrag der zur Resonanzstrahlung erregten Hg-Atome größer, ihre mittlere Lebensdauer kleiner als in H_2. (Physical Review [2] **23**. 464—71. Princeton [N. J.].) FRKB.

E. D. Eastman, *X-Strahlen-Zerstreuung an krystallisiertem und flüssigem Benzol.* Vf. nimmt mittels Mo Strahlung nach der Pulvermethode das Interferenzbild von festem *Bzl.* auf u. findet mit der früheren Best. von BROOMÉ (Physikal. Ztschr. **24**. 124; C. **1923**. I. 1391) genügend gute Übereinstimmung. Die Kantenlängen des rhomb. *Bzls.* berechnen sich zu $a = 4{,}83$, $b = 2{,}70$, $c = 2{,}02$ Å. Das Elementarparallelepiped enthält 4 Molekülen, wenn man diese Reflexionen als von der zweiten Ordnung annimmt. Weitere Schlüsse können nicht gezogen werden. Bei der Unters. des fl. *Bzls.* wurde wie bei DEBYE u. SCHERRER (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1916**. 16; C. **1916**. II. 1105) ein breites Band gemessen, welches einem Netzebenenabstand von 4,83 Å. entspricht. Die Frage, ob diese Reflexion von den Atomen innerhalb des Moleküls oder von Molekülaggregaten herrührt, ist jedoch noch ungeklärt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 917—23. Berkeley, Univ. of Cal.) BECKER.

O. W. Richardson, *Elektronenemission aus Metallen als Funktion der Temperatur.* Histor. Bemerkungen zu DUSHMANs Angaben (Physical Review [2] **21**. 623; C. **1924** I. 1144). Die Gleichung $i = AT^2 e^{-b_0/T}$ wurde 1911 aufgestellt u. 1915 konstatiert, daß A eine universelle Konstante ist. Ihre Ableitung stützt sich lediglich auf die elementare Thermodynamik bzgl. des Gleichgewichtes für die äußere Elektronenatmosphäre u. hängt weder mit dem NERNSTschen Wärmetheorem noch den chem. Konstanten zusammen. Entgegen DUSHMANs Ansicht hat Vf. nie die Ansicht vertreten, daß die Austrittsarbeit für alle Substanzen die gleiche sei. (Physical Review [2] **23**. 153—55. Kings Coll., London.) FRANKENBURGER.

Saul Dushman, *Elektronenemission aus Metallen als Funktion der Temperatur.* Zusätzliche Notiz. (Vgl. vorst. Ref.) Neue, sehr sorgfältige Messungen der Elektronenemission aus Glühdrähten erweisen, daß die Konstante A für alle reinen krystallisierten Substanzen, wie z. B. reines W, Mo u. Ta, identisch ist, während sie für W, das mit Th oder Cr überzogen ist, sowie für mit Oxyden bedecktes Pt einen geringeren Wert besitzt. Diese deutliche Abweichung von der Theorie wird kurz diskutiert. (Physical Review [2] **23**. 156. General Electr. Comp., Schenectady, New York.) FRANKENBURGER.

P. M. S. Blackett, *Winkelmoment und Elektronenangriffspunkt.* Theoretisch. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **22**. 56—66. King's Coll.) BEHRLE.

H. B. Wahlin, *Die Beweglichkeit von Elektronen in Stickstoff.* Vf. bestimmt

der Verss. beschrieben u. die Ergebnisse tabellar. zusammengestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 818—24. Berlin, Techn. Hochschule.) Horst.

Ralph E. Hall, *Dichten und spezifische Volumina von Natriumchloridlösungen bei 25°*. Vf. bestimmt die spezif. Geww. verschiedener *NaCl*-Lsgg. (1—30%ig.) bei 25° in dem von Bousfield (Journ. Chem. Soc. London **93**. 679; C. **1908**. I. 2001) angegebenen Pyknometer, berechnet die die Punkte verbindende Kurve — $Dp = 0{,}997071 + 0{,}0070109\,p + 0{,}000013268\,p^2 + 0{,}0000003535\,p^3$ — (p = Gew.-%) u. erhält so für folgende Konzz. die zugehörigen DD. u. spezif. Voll. Genauigkeit: $5 \cdot 10^{-6}$.

Konz. %	$D.^{25}_4$	spez. Vol.	Konz. %	$D.^{25}_4$	spez. Vol.
0,0	(0,997071)	(1,00294)	5,0	$1{,}03250_0$	0,96852
0,5	$1{,}00060_0$	0,99940	10,0	$1{,}06884_3$	0,93559
1,0	$1{,}00412_8$	0,99589	15,0	$1{,}10641_4$	0,90382
2,0	$1{,}01117_7$	0,98895	20,0	$1{,}14543_6$	0,87303
3,0	$1{,}01825_0$	0,98208	25,0	$1{,}18615_7$	0,84306

(Journ. Washington Acad. of Sciences **14**. 167—73. Washington, Carnegie-Inst.) Behrendt.

Travers und **Perron**, *Beitrag zum Studium der einfachen und Doppelsalze der Orthophosphorsäure mit den Metallen Lithium, Magnesium, Calcium, Zink, Beryllium, Aluminium.* 1. Phosphate des Lithiums: LiH_2PO_4: Vff. beschreiben die Darst. des reinen, krystallisierten Salzes frei von tertiärem Phosphat unter Vermeidung der Dissoziation, die hier in Übereinstimmung mit den analogen Salzen der Erdalkalien u. im Gegensatz zu denen des K, Na u. NH_4 leicht eintritt. Es erwies sich als notwendig, in Ggw. von 5% freier Säure zu arbeiten. — Li_2HPO_4: Die Verss. zur Darst. des krystallisierten Salzes scheiterten, da bei den Verss., es aus seiner Lsg. abzuscheiden, ähnlich wie bei Mg u. Ca Dissoziation in der Weise $2PO_4Li_2H \rightleftharpoons PO_4Li_3 + PO_4LiH_2$ statthat. — Durch Einw. von NH_3 auf Lsgg. von LiH_2PO_4 erhält man zwei Salze: $LiNH_4HPO_4$ u. $Li(NH_4)_2PO_4$. Ersteres existiert wie das analoge Phosphorsalz in Lsg., ist aber weniger beständig als dieses. In fester Form konnte es nicht dargestellt werden. Ausgehend von dieser Lsg. konnte durch konz. NH_3 das Doppelsalz $(NH_4)_3LiPO_4$ dargestellt werden. In diesen bislang noch nicht beschriebenen Rkk. nähern sich die Eigenschaften des Li stark der Reihe der Alkalimetalle.

2. Phosphate des Magnesiums: $MgH_4(PO_4)_2$: Vff. erwiesen die Dissoziation des Salzes im umkehrbaren Gleichgewicht: $MgH_4(PO_4)_2 \rightleftharpoons MgHPO_4 + H_3PO_4$ als reinen Dissoziationsvorgang u. nicht als hydrolyt. Rk. Die Einw. von A. entspricht einer Erhöhung der Konz. der primären Phosphate in der Lsg. Vff. hofften, ähnlich wie bei Li, den Nachweis eines Doppelsalzes $(PO_4)_2Mg(NH_4)_2H_2$ wenigstens in Lsg. erbringen zu können, für das eine Dissoziation in zwei einfache sekundäre Phosphate anzunehmen nahelag. Durch Einw. von NH_3 erhielten sie nicht $(PO_4)_2Mg(NH_4)_4$ sondern PO_4MgNH_4, eine Rk., durch welche sich Li von den Erdalkalien (mit Einschluß des Mg) unterscheidet. Bei der Einw. von KOH auf genügend verd. Lsgg. von $MgH_4(PO_4)_2$ entsteht ein Gemisch von $Mg_3(PO_4)_2$ u. $MgKPO_4$, wobei die B. von $Mg_3(PO_4)_2$ durch die Dissoziation von nicht an der Rk. beteiligtem sekundärem Phosphat $[4PO_4MgH \rightleftharpoons (PO_4)_2MgH_4 + (PO_4)_2Mg_3]$ erklärt ist. — $MgHPO_4$: Die Darst. dieses Salzes gelingt nur unter besonderen Versuchsbedingungen in reiner Form; meist ist es mit $Mg_3(PO_4)_2$ verunreinigt, das durch schwache Dissoziation von $MgHPO_4$ entsteht. Vff. untersuchten dann systemat. die Bedingungen der Darst. u. die Eigenschaften der tertiären Doppelsalze $MgNH_4PO_4$ u. $MgKPO_4$, besonders des ersteren wegen seiner Wichtigkeit in der Analyse. Ersteres ist oft

die Beweglichkeit von Elektronen in N_2 für Feldstärken von 1 Volt/cm bis zu 55 Volt/cm bei Atmosphärendruck. Für geringe Feldstärken hat die Beweglichkeit einen Wert von 18000 cm/sec, nimmt aber rasch mit Steigerung der Feldstärke ab. Die Resultate decken sich für niedrige Feldstärken mit Comptons Beweglichkeitsgleichung; um die Übereinstimmung vollständig zu machen, muß jedoch die Annahme gemacht werden, daß mit wachsender Geschwindigkeit des Elektrons seine freie Weglänge abnimmt u. daß ferner die Zusammenstöße zwischen Elektronen u. N_2-Moll. nicht vollständig elast. sind. Die mittlere freie Weglänge von Elektronen in N_2 von 760 mm Druck, die im therm. Gleichgewicht mit den Moll. stehen, wird aus der Grenzbeweglichkeit bestimmt, die sich bei Verminderung der Stärke des Feldes, innerhalb dessen die Beweglichkeit gemessen wird, auf Null einstellt; sie ergibt sich zu 0,000131 cm, was etwa das 2,7-fache des theoret. Wertes ker kinet. Theorie beträgt. (Physical Review [2] **23**. 169—77. Wisconsin Univ., Madison.) Frkb.

Leonard B. Loeb, *Die Beweglichkeit von Elektronen in Helium.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **46**. 1090; C. **1924**. I. 999.) Vf. bestimmt die Beweglichkeit von Elektronen in He. für Feldstärken bis zu 50 Volt/cm u. Drucke von 447, 189, 117 u. 49 mm Hg nach seiner Wechselstrom-Hochfrequenzmethode mit sinusförmigen Perioden. He wurde durch längeres Zirkulieren über in fl. Luft tauchender Holzkohle gereinigt; die verbleibenden Verunreinigungen, hauptsächlich H_2 betragen etwa $^1/_{10}$ ‰. Vf. berechnet aus den Verss. eine Beweglichkeitskonstante (bezogen auf 760 mm Hg). Diese Konstante ist von der angelegten Feldstärke abhängig; sie ist dementsprechend bei Verwendung verschiedener Feldstärken zu korrigieren. Die aus ihr erschlossene freie Weglänge der Elektronen stimmt mit dem aus der kinet. Theorie gefolgerten Wert überein. Vf. gibt auf Grund der hier am He gewonnenen Resultate die Korrekturen für die Beweglichkeitskonstanten für Elektronenbewegung in H_2 u. N_2. (Physical Review. [2] **23**. 157—68. Ryerson Physic. Lab.) Frankenburger.

A. Pinkus, *Untersuchungen über Gasionisation während chemischer Reaktionen.* IV. (Vgl. Helv. chim. Acta **4**. 288; C. **1921**. III. 1150.) Vf. bespricht die Arbeit von Brewer u. Daniels (Trans. Amer. Electr. Soc. **44**. 171; C. **1924**. I. 122) u. findet sie im Einklang mit eigenen Verss., was die gleichzeitige Entstehung von An- u. Kationen, die Schwäche der Ionisation, die Verstärkerung des Effektes mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit u. die rasche Wiedervereinigung von getrennten Ladungen betrifft. (Journ. de Chim. physique **21**. 71—77. Mons, École des Mines et de Mét.) Bikerman.

Sebastian Geiger, *Untersuchung über die Temperaturabhängigkeit der Rubidiumstrahlung.* Die Sonderstellung von Rb u. K unter den radioaktiven Elementen läßt vermuten, daß auch ihre Strahlung der Strahlung schwerer Elemente nicht wesensgleich sei. Zur Prüfung ist der Einfluß der Temp. auf die β Strahlung des *Rb* untersucht worden. Im Temperaturbereich + 20 bis — 190° liegt er innerhalb der Fehlergrenze (3—4‰). In dieser Hinsicht unterscheidet sich also Rb von spezif. radioaktiven Stoffen durch nichts. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. **132**. IIa. 69—80. 1923. Wien, Techn. Hochschule.) Bikerman.

M. Luckiesh, L. L. Holladay u. A. H. Taylor, *Die kurzwellige Strahlung von Wolfram-Glühfäden.* (Vgl. Journ. Franklin Inst. **196**. 373; C. **1924**. I. 124.) Vff. setzen die Unterss. über die Wirksamkeit des von W.-Glühfäden emittierten Lichtes fort; sie geben eine Analyse der theoret. u. experimentellen Daten der photograph. Wirksamkeit dieser Strahlung bei verschiedenen Glühtempp. u. nach Durchgang durch verschiedene Glassorten. (Journ. Franklin Inst. **196**. 495—519. 1923. General Electr. Co., Cleveland.) Frankenburger.

E. Rutherford, *Das Einfangen und der Verlust von Elektronen durch α-Teilchen.* (Philos. Magazine [6] **47**. 277—303. — C. **1924**. I. 730.) Becker.

R. H. Fowler, *Versuch einer Theorie über die Aufnahme und Abgabe von Elektronen durch rasch bewegte Kerne.* Vf. entwickelt im Anschluß an die Rutherfordschen Verss. (vorst. Ref.) über die B. von He^+-Teilchen in α-Strahlen bestimmter Geschwindigkeiten theoret., auf thermodynam. Betrachtungen fußende Ansichten über das prozentuale Verhältnis der He^{++} zu den He^+-Partikeln in einem α-Strahlenbündel bestimmter Geschwindigkeit. Er zeigt, daß das resultierende Gleichgewicht anscheinend einem thermodynam. errechenbaren Gleichgewichtszustand der Reaktion $He^{++} \rightleftharpoons He^+ +$ Elektron entspricht, wobei die Elektronenkonzentration gleich derjenigen der innerhalb eines Atoms verhältnismäßig lose gebundenen Elektronen (etwa 2×10^{24} pro 1 ccm) zu setzen ist u. eine Temp. zugrunde zu legen ist, welche einer Geschwindigkeit der Elektronen entspräche, welche mit derjenigen der α-Teilchen übereinstimmt (z. B. für α-Teilchen mit der Anfangsgeschwindigkeit der von RaC emittierten 5800000° C). Der Mechanismus der Elektronenaufnahme u. Abgabe ist vermutlich ein durch Stöße verursachter (keine Strahlung!). Abgabe entspricht der Elektronenstoß-Ionisierung, Aufnahme deren Gegenrk., d. h. einem „Dreierstoß". Die Größenordnung der Häufigkeit solcher Elementarprozesse wird vom Vf. im Anschluß an die Ansichten von KLEIN u ROSSELAND diskutiert; werden die entsprechenden Werte in die für die Verss. mit α-Teilchen aufgestellten Gleichungen eingeführt, so ergeben sich annähernd die experimentell beobachteten Gleichgewichtskonstanten für das Verhältnis $\frac{He^{++}}{He^+}$. (Philos. Magazine [6] **47**. 416—30. 1923. Cambridge.) FRANKENBURGER.

P. I. Lukirsky, *Über weiche X-Strahlen von Kohlenstoff.* (Philos. Magazine [6] **47**. 466—70. — C. **1924**. I. 2910.) BECKER.

G. E. M. Jauncey, *Korpuskulartheorie der Verteilung der Rückstoßelektronen, die durch polarisierte X-Strahlen erzeugt werden.* (Vgl. Physical Review [2] **23**. 313; C. **1924**. I. 2668.) Mathematisch. (Physical Review [2] **23**. 580—82. St. Louis [Mo.].) BEHRLE.

Arthur H. Compton, *Streuung der Röntgenstrahlungsquanten und die J-Phänomene.* (Vgl. Physical Review. [2] **21**. 438; C. **1924**. I. 395.) Vf. weist auf die Arbeiten von BARKLA (Philos. Magazine **7**. 550. [1907]) hin, denenzufolge die von leichten Elementen abgebeugte Röntgenstrahlung etwas weicher als die Primärstrahlung ist. Die theoret. Deutung BARKLAS u. des Vfs. sind verschieden: ersterer nimmt keinerlei Änderung der Wellenlängen bei der Beugung an; die Schwächung der Durchdringungskraft soll infolge einer nicht näher definierten Änderung der Strahlung infolge des Durchgangs durch die absorbierende Substanz eintreten. Vf. stellt demgegenüber seine Theorie der Änderung der Größe der Quanten beim Beugungseffekt infolge einer teilweisen Energieübertragung an das „Beugungselektron" auf; die quantitativen Messungen ergeben Werte für die Änderungen von λ, wie sie aus dieser Theorie errechnet werden. BARKLAS „J-Änderung" gibt ein weniger klares theoret. Bild des Vorganges; Vf. wendet sich gegen BARKLAS Einwendungen gegen seine Theorie, die auf der relativen ionisierenden Wirkung der K_α-Strahlung von Sn auf H_2 u. Luft beruhen, u. führt SHEARERS Ergebnisse über diesen Effekt an. Es folgen weitere Ausführungen über die Messungen der Wellenlängenänderungen der weicheren Strahlungen u. der Hinweis darauf, daß Vf. die bei weicherer Strahlung in geringerem Maß auftretende λ-Veränderung dahingehend deutet, daß in diesem Fall der relative Anteil der beim Beugungseffekt in ihrem Energieinhalt verkleinerten Strahlungsquanten geringer ist, weil im Gebiet der weicheren Strahlung als Beugungszentren neben einzelnen Elektronen in vorwiegendem Maße auch Elektronengruppen fungieren, welch letztere die Wellenlängen der Strahlung nicht verändern. Die leichteren Elemente begünstigen nur deshalb das Ausbleiben des Wellenlängenveränderungseffektes, weil sie auch die

weiche Strahlung passieren lassen, die von schwereren Elementen „ausgefiltert" wird. Vf. behandelt noch kurz BARKLAS Einwendungen gegen seine Theorie auf Grund der Verss. über die Absorption der γ-Strahlung u. folgert, daß die klass. Thomsonsche Theorie der Beugung nur als Annäherung für Strahlen großer λ gültig ist. (Nature **113**. 160—61, Chicago, Univ.) FRANKENBURGER.

J. J. Hopfield, *Serienspektren in Sauerstoff im Bereich λ 900 - λ 1400.* (Vgl. S. 9.) Vf. beschreibt die benutzten App. u. Methoden u. hebt aus den erhaltenen Photogrammen die neuen Tripelserien von konstanter Frequenzdifferenz im ultravioletten Spektrum besonders hervor. (Astrophys. Journ. **59**. 114—24. Berkeley, Univ. of California.) DEHN.

Henry G. Gale und **George S. Monk**, *Das Fluorspektrum.* (Vgl. SMYTHE, Astrophys. Journ. **54**. 133; C. **1922**. I. 1220.) Vff. haben bei gewöhnlichem u. vermindertem Druck das Linienspektrum des F zwischen λ = 7800 u. λ = 3400 u. das Bandenspektrum zwischen λ = 7000 u. λ = 5100 photographiert u. gemessen. Nach Beschreibung der Versuchsanordnung zeigen sie durch tabellar. Angabe der erhaltenen Werte, daß die Linienspektren bei vermindertem u. gewöhnlichem Druck übereinstimmen u. namentlich im Orange u. Rot liegen; das Bandenspektrum hat dagegen im violetten Teil die schärfsten Linien, während nach dem Roten zu die Linien breiter werden; jedes Band besitzt 2 Teile von nahezu gleicher Intensität. (Astrophys. Journ. **59**. 125—32. Chicago.) DEHN.

J. A. Anderson, *Das Vakuumfunkenspektrum von Calcium.* Vf. hat das Funkenspektrum von Ca-Elektroden im Vakuum photographiert u. nach Beschreibung der Versuchsanordnung die im Bereich von λ = 2000 bis λ = 6600 festgestellten Linien nebst ihrer Intensität tabellar. angegeben u. zum Vergleich die von EDER u. VALENTA gefundenen Linien danebengesetzt. Die Tabelle enthält 850 Linien, von denen bisher nur 46 als Ca-Linien bekannt waren. (Astrophys. Journ. **59**. 76—96. Mount, Wilson Observatory.) DEHN.

M. A. Catalán, *Methode zur Auffindung der relativen Termwerte in einem Spektrum und seine Anwendung auf das neutrale Vanadinatom.* Die Methode, den Aufbau eines linienreichen Spektrums aufzudecken, ist rein physikal. u entzieht sich einer kurzen Darst. — Das Spektrum des neutralen Vanadinatoms besitzt 21 Multipletts, u. zwar Quartetts u. Sextetts. (Vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. **21**. 464; C. **1924**. I. 1320), deren Zusammenhänge festgestellt u. tabelliert werden. — Das Ionisierungspotential des Vanadins ist größer als 4,3 Volt. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **22**. 72—83. Madrid, Lab. de Invest. fis.) W. A. ROTH.

E. F. Barker, *Einige Spektren der Molekularabsorption des Cyanwasserstoffs.* Vf. untersucht die infraroten Absorptionsbanden u. deren Einreihung in das Serienspektrum der Molekularabsorption des HCN. Vier dieser Banden wurden von KRATZER (Ztschr. f. Physik **3**. 289; C. **1921**. III. 1381) als fundamental u. harmon. zusammengefaßt; von ihnen kann die fundamentale Bande bei 14 μ mit dem Gitterspektrographen noch nicht erfaßt werden, dagegen gelingt es, die 3 anderen mit Spezialgittern höherer Dispersion als den bisher bekannten zu untersuchen. 2 fast symmetr. u. fast gleich intensive Maxima liegen bei 6,94 u. 7,23 μ, 3 andere weniger intensive u. unsymmetr. bei 4,756, 4,723 u. 4,79 μ. Ein scharfes Einzelmaximum liegt bei 3,564 μ. Die Form der Kurven u. die Abstände zwischen den Maxima lassen es zweifelhaft erscheinen, ob die höheren Frequenzbanden zweite u. dritte harmon. Banden zu der einen bei 14 μ darstellen. Ist dies der Fall, so ist offenbar die Intensität des Nullzweiges um so größer, je höher die Ordnung des Schwingungsüberganges ist. Die Bandenserien vermögen nicht aufgelöst zu werden. Schätzungen des Trägheitsmomentes des Mol. aus verschiedenen Banden stimmen nicht untereinander überein. Die Messungen bei 7 μ ergeben hierfür

$13{,}2 \cdot 10^{-40}$, etwa den 5fachen Betrag des Trägheitsmomentes des HCl. (Physical Review. [2] **23**. 200—4. Michigan Univ.) Frankenburger.

Margarete von Havas, *Über die Möglichkeit, die Veränderungen, die in Gemischen organischer Farbstofflösungen vor sich gehen, auf dem Wege der Spektrophotometrie zu verfolgen.* Die Frage, ob im Gemisch zweier Farbstoffe die Komponenten unverändert bestehen bleiben oder Verbb. eingehen, soll an der Lichtabsorption der einzelnen Farbstoffe u. der ihres Gemisches untersucht werden. Ein Abweichen des gefundenen Wertes von dem für das Gemisch berechneten deutet auf eine Einw. der Komponenten aufeinander. — Hierbei unterscheidet Vf. drei Gruppen: An den Systemen *Fuchsin—Malachitgrün* u. Fuchsin—*Methylenblau* ist keine Einw. der Komponenten zu beobachten. — Auch bei dem System *Säureviolett*—Malachitgrün, dessen Bestandteile im Gegensatz zu den zuerst genannten entgegengesetzten Charakter haben, findet man keine Einw. — Bei Malachitgrün—*Eosin* u. *Türkischblau*—Eosin (Farbstoffen entgegengesetzten Charakters) findet man deutliche Einw. — Das Beersche Gesetz gilt auch in diesen (überaus verd.) kolloiden Lsgg. (Biochem. Ztschr. **146**. 467—79. Budapest, Univ.) A. R. F. Hesse.

Daniel Berthelot, *Das chemische Antlitz der Quantentheorie und die Thermodynamik photochemischer Reaktionen.* Die Entropie der Strahlung ist wie alle anderen Kapazitätsfaktoren nicht unbegrenzt teilbar, die Quantentheorie reiht sich also der älteren Thermodynamik ganz natürlich an. Der Intensitätsfaktor der strahlenden Energie ist die Frequenz der Schwingung; Vf. zeigt eine vollkommene Analogie zwischen diesen u. übrigen Intensitätsfaktoren, namentlich mit der Temp. Die hier zusammengefaßten Gedanken wurden schon verschiedentlich veröffentlicht. (Vgl. Berthelot u. Gaudechon, C. r. d. l'Acad. des sciences **154**. 1597; C. **1912**. II. 477 u. Bull. de la Soc. intern. des Electriciens **1916**.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 241—302. Paris, Fac. de Pharmacie.) Bikerman.

J. Duclaux und **P. Jeantet**, *Dispersion des Wassers im Ultraviolett.* (Vgl. Journ. de Physique et le Radium **2**. 316; C. **1922**. I. 1219.) Neu bestimmt ist nach dem früheren Verf. der Brechungsexponent des W. für $\lambda = 2502$ Å (Zn); er beträgt 1,37734. Aus diesen u. den l. c. angeführten Brechungsexponenten wurden die opt. Konstanten des Prismas ermittelt u. mit ihrer Hilfe neue zahlreiche Brechungsindices gemessen. Der Wellenlängenbereich: 1829—5893 Å, die Brechungsexponenten fallen dabei von 1,46379 auf 1,33301. In der Dispersionsformel $n^2 = a - k\lambda^2 + b/(\lambda^2 - \lambda^2_0)$ ist $a = 1{,}76253$, $\log k = \bar{2}{,}12710$, $\log b = \bar{3}{,}00800$, $\lambda^2_0 = 0{,}01588\ \mu^2$. Die Formel verliert ihre Gültigkeit bei ca. 2210 Å: die Dispersion im äußersten Ultraviolett ist viel stärker, als ihr entspräche. Die Versuchstemp. war 20°. Die Änderung des n mit der Temp. t $\Delta n/\Delta t = 0{,}000082$ für $\lambda = 1862$, 0,000093 für 1930, 0,000105 für 1990 Å. (Journ. de Physique et le Radium [6] **5**. 92—94.) Bik.

Friedrich Bürki, *Über die Rotationsdispersion des Camphers.* Auf Grund der von Gumprich (Physikal. Ztschr. **24**. 434; C. **1924**. I. 537) gemessenen $[\alpha]$-Werte des *Camphers* in Bzl. u. A. u. der von Rupe (Liebigs Ann. **409**. 394 [1905]) früher hierüber veröffentlichten Zahlen berechnet Vf. die Werte λ_α (vgl. Hagenbach, Ztschr. f. physik. Ch. **89**. 582; C. **1915**. II. 63) sowie λ_0^2 u. das „Prod. der Rotationsdispersion (vgl. Rupe, Liebigs Ann. **428**. 188; C. **1922**. III. 1043); aus der im Original veröffentlichten Tabelle ist zu ersehen, daß die Werte λ_α stetig wachsen, während die von λ_0^2 abnehmen; das Prod. der Rotationsdispersion nimmt ebenfalls ab, doch beträgt der Unterschied zwischen dem kleinsten u. größten Wert kaum 2%. Die gleichen Werte wurden für alkoh. Campherlsgg. errechnet u. gefunden, daß die Rotationsdispersionskurve von diesem Lösungsm. weniger als von Bzl. beeinflußt wird. (Helv. chim. Acta **7**. 537—40. Basel, Univ.) Haberland.

Maurice Curie, *Photoluminescenz fester Lösungen.* (Vgl. Journ. de Chim.

physique **20**. 437; C. **1924**. I. 1321.) Zusammenfassender Bericht. (Journ. de Physique et le Radium [6] **5**. 65—83.) Bikerman.

Stéfan Procopiu, *Über die elektrische und magnetische Doppelbrechung von Suspensionen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **173**. 353. **174**. 1170; C. **1922**. I. 169. **1923**. I. 632.) Literatur. Eingehende Beschreibung der Versuchsanordnung unter Berücksichtigung der scheinbaren gegenseitigen Beeinflussung der Doppelbrechung (Db.) u. Dichroismus (Di.). Das elektr. Feld wurde zwischen um 0,3 bis 0,8 cm voneinander entfernten Elektroden erzeugt, die angelegte Spannung betrug 100—2000 V. Der höchste Wert der Db., die Sättigung, wurde meist bei einigen Hunderten V. erreicht. *Spath* gibt positive Doppelbrechung (+ Db.) in CS_2, Benzylalkohol, Toluol, negative in Petroleum, PAe., C_4H_9OH u. Aceton; positiven Dichroismus (+ Di.) in allen Fll. mit Ausnahme von CS_2; in $C_6H_5CH_2OH$ ist die Db. am stärksten (+ 18° bei Sättigung; der Spathgehalt der Suspension ist nicht angegeben), der Di. am geringsten. *Quarz*: + Db. in CS_2, Benzylalkohol u. Toluol, — Db. in PAe.; + Di. in allen Fll. mit Ausnahme von Benzylalkohol, wo er 0 ist. *$NaNO_3$*: + Db. u. — Di. in Benzylalkohol. *Siderit*: + Db. in CS_2, — Db. in Bzl., + Di. in den beiden Fll. *Turmalin*: + Db. in CS_2, kein Di. *Zirkon*: — Db. in Petroleum, Toluol u. CS_2, wobei die Größe der Db. mit dem Brechungsindex n der Fl. ansteigt. Theorie der Erscheinung vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 1172; C. **1921**. III. 1492. — Auf die magnet. Db. u. magnet. Di. im Felde = 5200 Gauss wurden untersucht: Spath in CS_2 (+ Db., — Di.), Benzylalkohol (+ Db., — Di.), Bzl. (+ Db., + Di.), W. (— Db., + Di.), Quarz in Benzylalkohol (— Db., kein Di.), *$NaNO_3$* in Benzylalkohol (+ Db., — Di.), Zirkon in CS_2 (+ Db., + Di.), Turmalin in CS_2 (+ Db., — Di.), Siderit in CS_2 (— Db., — Di.), Bzl. (— Db., — Di.), Petroleum (+ Db., — Di.), PAe. (+ Db., — Di.). — Siderit- u. Spathsuspensionen wurden in gleichzeitig angelegten elektr. (senkrecht zur Lichtrichtung) u. magnet. (parallel zur Lichtrichtung) Felde untersucht. Das Eingreifen des magnet. Feldes vermindert die elektr. Db. der Siderit- u. erhöht die von Spathsuspensionen, weil die Achsen der größten DE. u. der größten magnet. Permeabilität im Siderit sich unter rechtem Winkel schneiden, im Spath dagegen zusammenfallen. — Die Leichtigkeit, eine Sättigung bei Feldanwachsen zu erreichen, mißt Vf. durch die Feldstärke ε, bei welcher $d \ln \beta / d \ln \varepsilon = 1/10$ des bei 50 V./cm gültigen Wertes ist (β der die Db. messende Winkel). Diese ε beträgt 1350 V./cm für Quarz, 530 V./cm für Turmalin, 600 V./cm für Siderit u. 800 V./cm für Spath; zweiachsige Krystalle *$B(OH)_3$* u. *Calciumbenzoat* in Petroleum bezw. Bzl. erreichen die Sättigung bei 160 bezw. 350 V./cm. Die Sättigung im Magnetfelde konnte nur bei Siderit (800 Gauss) u. $B(OH)_3$ (4200 Gauss) beobachtet werden; für andere Suspensionen übersteigt das nötige Feld 5200 Gauss. — Die magnet. Db. (Spath in Benzylalkohol) nimmt mit wachsender Wellenlänge (546—650 $\mu\mu$) ab, der magnet. Di. ändert sich kaum merklich. — Dem Ref. in C. **1923**. I. 632 ist nachzutragen, daß die magnet. Db. der Suspensionen von *Cu*, *Al* u. *Sb* der Beimengung von Fe zu verdanken ist. Die Orientierung der Metallteilchen im Felde kann u. Mk. direkt bestätigt werden.

Elektroopt. Aktivität von Rauchen wurde in einem 2,6 cm breiten Raum zwischen 80 qcm großen Elektroden untersucht. *NH_4Cl* (aus NH_3 u. HCl): — Db., + Di., Rauch des Bienenwachses: — Db., + Di., Rauch des Terpentinöls: + Di., *MgO* (bei Verbrennung von Mg): + Di.; der Tabakrauch zeigt weder Db. noch Di. Die Db. des NH_4Cl-Rauches wächst während 3 Min. nach dem Zusammentreffen des NH_3- u. HCl-Dampfes, bleibt noch ca. 12 Min. konstant u. fällt dann ziemlich rasch wieder. Der Di. erfährt ein Maximum ca. 1,5 Min. nach dem Zusammentreffen ($\lambda = 0{,}65\ \mu$) bezw. nach 1 Min. ($\lambda = 0{,}55\ \mu$). Die Verschiebung des günstigsten Alters mit der λ zeigt den Zusammenhang des Di. mit der Größe der Teilchen.

Auch für die Db. ist ein bestimmtes u. zwar größeres Maß der Teilchen am günstigsten; Vf. schätzt es auf 0,8 μ NH_4Cl weist keine Sättigung bis 4000 V./cm auf, Rauch des Bienenwachses zeigt schon bei 3000 V./cm Andeutung auf Sättigung. Die Db. des grünen Lichtes ist stärker, als die des roten, ca. im umgekehrten Verhältnis der Quadrate der Wellenlängen. Der Di. nimmt ca. mit der dritten Potenz der Wellenlänge ab. — Die Suspensionen depolarisieren das einfallende polarisierte Licht. Der Bruchteil des polarisierten Lichtes, der depolarisiert wird, De., ist prakt. Null für reine Fll. u. Lsgg., sehr klein für Suspensionen regulärer Krystalle, sehr groß für Suspensionen doppelbrechender Krystalle u. für das $Fe(OH)_3$-Hydrosol. Die De. wächst proportional der Konz. des suspendierten Stoffes ($CaCO_3$). Metall. Suspensionen depolarisieren nicht. Ein in der Lichtrichtung liegendes magnet. Feld schwächt die De. bei Siderit-Suspensionen u. Fe-Solen (nach Bredig) ab, steigert die De. bei Spathsuspensionen, weil die opt. Achse des Siderits mit der Richtung der größten magnet. Susceptibilität zusammenfällt.

Die Betrachtung der die anisotropen Teilchen angreifenden Kräftepaare führt zur Formel $\varepsilon^2 \cdot v \cdot (K_1 - K_2) = \text{const.}$ für das die Sättigung erzeugende Feld ε, wenn v das Vol. des Teilchens, K_1 u. K_2 die DEE. in senkrechten Richtungen. Die Beziehung hat eine angenäherte Bestätigung gefunden. Die Doppelbrechung der metall. Suspensionen u. die häufige Änderung des Vorzeichens der Db. krystallin. Suspensionen beim Übergang zu Fll. mit kleineren n wird durch den Formeffekt, der durch die längliche Gestalt isotropen Teilchen bedingt ist, erklärt. Dieser Effekt tritt auf, wenn die Teilchen eine genügende Größe haben; hier liegt die Erklärung für die Änderung des Vorzeichens der Db. bei Alterung u. bei Feldstärkeänderungen. (Ann. de Physique [10] 1. 213—92. Paris, Sorbonne.) Bikerman.

J. Tykocinski-Tykocinor und **J. Kunz**, *Eine neue photoelektrische Zelle.* Eine Zelle, bestehend aus 2 halb mit Alkalimetall gefüllten Kugeln mit Platinelektroden, die durch ein mit einem unsichtbaren Film von Alkalimetall bedecktes Rohr verbunden sind, zeigt eine erhöhte Leitfähigkeit bei Belichtung des Rohres. (Science 59. 320—21. Univ. of Illinois.) Jung.

A_2. Elektrochemie. Thermochemie.

K. Jabłczyński, *Dampfspannung und Gleichgewichtsgesetze der Elektrolyte.* Vf. bestimmte den Koeffizienten K_1 der Elektrolytgleichgewichte in wss. Lsgg., ausgehend von der Dampftension dieser Lsgg. u. unter Anwendung des vom Vf. u. Wiśniewski entdeckten Gesetzes $n^{4/3}/n_0 = K_1$. Für *KCl* u. *NaCl* bei 100° war die Konstanz für K_1 sehr befriedigend; weniger für *LiCl*. Er untersuchte auch die Hydratation B der Ionen: *KCl*: $B = 4H_2O$ u. $K_1 = 2{,}237$. *NaCl*: $B = 6H_2O$ u. $K_1 = 2{,}200$. *LiCl*: $B = 10H_2O$ u. $K_1 = 1{,}861$. Auf Grund ebullioskop. Messungen wurden folgende Werte erhalten: $4H_2O$ u. 2,11; $6{,}5H_2O$ u. 2,14; $11H_2O$ u. 1,87. Auf Grund dieser Werte errechnete Vf. die Depression Δp der Dampfspannung für die Lsgg. erwähnter Salze bei verschiedenen Tempp.; die Übereinstimmung mit den Angaben von Tammann ist einwandfrei für KCl u. NaCl, etwas weniger für LiCl. (Roczniki Chemji 2. 467—73. Warschau, Univ.) Schönfeld.

A. Pontremoli, *Über die elektrische Leitfähigkeit der Alkalisalze enthaltenden Flamme.* (Vgl. Noyes u. Wilson, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2806; Astrophys. Journ. 57. 20; C. 1923. III. 1250; C. 1924 I. 7.) Vf. hat aus der Wilsonschen Leitfähigkeitsgleichung für Alkalisalze enthaltende Flammen: $c = [(l^2 - 1) : l] \cdot (a\,l + b)$ (c = Konz.; l = Leitfähigkeit) für a u. b folgende Werte berechnet: $a = c_0 \cdot e^{-(V_0 - V) : kT}$ u. $b = c_0^{1/2} \cdot (2\pi m k T : h^2)^{3/4} \cdot e^{-\varepsilon V_0 : 2kT}$, wobei m die Elektronenmasse, h die Plancksche Konstante u. V das Ionisationspotential darstellt.

Für $T = 1900°$ u. $T' = 2000°$ hat Vf. das Verhältnis $b : a$ für die 5 Alkalielemente angegeben u. umgekehrt aus bestimmten Werten des Verhältnisses die absol. Temp. berechnet. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. I. 223—27.) DEHN.

L. D. Hammond, *Leitfähigkeit von Lösungen für elektrolytische Nickelabscheidung.* Vf. bestimmt zunächst die Leitfähigkeiten bei 25° von 0,1, 0,5 u. 1,0-n. Lsgg. von HCl, H_2SO_4, HF, CH_3COOH, H_3BO_3, KOH, KCl, KCN, NaOH, NaCl, NaF, Na_2SO_4, Na_2CO_3, Na_2HPO_4, NH_4OH, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $CaCl_2$, $MgSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, $CdSO_4$, $CdCl_2$, $FeCl_2$, $FeSO_4$, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$, $NiSO_4$, $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$, $NiCl_2$, $CoSO_4$, $CoCl_2$, $KAg(CN)_2$, $Pb(BF_4)_2$, sodann diejenige von n. $NiSO_4$ mit Zusatz von 0,1, 0,2, 0,4, 0,5 u. 1,0-n. Lsgg. verschiedener Salze. H_3BO_3 erhöht den Widerstand, die anderen erniedrigen ihn in der Reihenfolge $MgSO_4$, Na_2SO_4, NaF, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, NaCl, NH_4Cl, letzteres bei Zusatz von 0,4 n. um mehr als 50%, hat auch einen günstigen Einfluß auf die Beschaffenheit des Ni-Nd. (Trans. Amer. Electr. Soc. **45**. 8 Seiten. Sep.) DANNEEL.

J. Grant und **J. R. Partington**, *Konzentrationszellen in Methylalkohol.* Verss. von WILSON (Amer. Chem. Journ. **35**. 78; C. **1906**. I. 889) über die EMK. von Konzentrationszellen methylalkoh. Silbernitratlsgg. ergaben erhebliche Abweichungen von den nach der Nernstschen Formel berechneten Werten. Vff. finden, daß auch völlig trockener Methylalkohol $AgNO_3$ zu Ag reduziert, daß diese Fehlerquelle aber durch 3-std. Kochen des CH_3OH mit $AgNO_3$ am Rückflußkühler u. Abdest. unter Luftausschluß beseitigt wird. Mit so gereinigtem Methylalkohol erhält man sehr gute Werte. (Trans. Faraday Soc. **19**. 414—17. 1923. London.) REIHLEN.

P. Vaillant, *Die Rolle der Oberflächenschicht an der elektrischen Leitfähigkeit fester Salze.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1924**. I. 403.) Nachzutragen ist, daß zur Unters. *NaCl*, *KCl*, *$BaCl_2$*, *$ZnCl_2$*, *$CuCl_2$*, *$CuBr_2$*, *Na_2SO_4*, *K_2SO_4*, *$ZnSO_4$*, *$CuSO_4$*, *$CaCO_3$*, *$NaNO_3$*, *$Ba(NO_3)_2$*, *CaS*, *PbS* u *ZnS* herangezogen wurden. — Die Abhängigkeit des Widerstandes von der angelegten EK. ist verschieden für reine gepreßte bezw. mit Leim zusammengeklebte Salzpulver, für feuchte u. trockene Substanzen. Der Widerstand des NaCl mit Leim ist in trockener Atmosphäre von der EK. (2—145 V.) unabhängig, in feuchter Luft ist durchweg kleiner, was die Unters. geringerer EKK. ermöglicht, u. erfährt bei diesen schwachen EKK. (0,06 V.) ein Minimum. Das reine trockene NaCl (u. PbS) gehorcht der Langmuirschen Regel: die Stromstärke ist proportional der $^3/_2$ ten Potenz der EK. (18—260 V.). Die Stromstärke in feuchtem NaCl wächst zuerst (1—5 V.) der EK., dann (15—220 V.) der $^3/_2$-ten Potenz der EK. proportional, bei noch höheren EKK. wieder proportional denselben. — Um den Ladungssinn der Hauptträger des Stromes zu bestimmen, maß Vf. den Widerstand der Salze zwischen einer großen ebenen u. einer punktförmigen Elektrode in Abhängigkeit von der Stromrichtung. Bei kleineren EKK. ist die Leitfähigkeit größer, wenn der Strom aus dem Krystall in die Spitze hineinfließt, bei Zunahme der EK. gleichen sich die Leitfähigkeiten aus. Die elektr. Ionenemission liefert also, wie die Thermoionenemission, vorzugsweise positive Ionen. (Journ. de Physique et le Radium [6] **5**. 84—91.) BIKERMAN.

Frederick H. Getman, *Eine Untersuchung über die elektrolytische Dissoziation einiger Salze in Furfurol. Furfurol* hat eine relativ hohe DE. Nach der Nernst-Thomsonschen Hypothese (NERNST, Ztschr. f. physik. Ch. **13**. 531; C. **94**. I. 1043; THOMSON, Philos. Magazine [5] **36**. 320 [1893]) ist bei ihm eine große dissoziierende Kraft zu erwarten. Vf. untersucht daraufhin durch Messung der Leitfähigkeit nach der Methode von KOHLRAUSCH die Dissoziation folgender Salze in Furfurol: *LiJ*, *NaJ*, *KJ*, *RbJ*, *NH_4J*, *$(C_2H_5)_4NJ$*. Λ wird bestimmt bei Konzz. von 0,1-n. bis 0,0005 n.; Λ_0 wird durch Extrapolation ermittelt. — Die Dissoziation wird, ent-

sprechend der Hypothese relativ hoch gefunden. Die Leitfähigkeitswerte der beiden Ammoniumsalze wachsen rascher mit der Verd. als die der anderen Salze, was Vf. entweder der Neigung des Ammoniumradikals, mit dem Lösungsm. zu reagieren, oder einer abnormen Dissoziation der Alkalijodide in Furfurol zuschiebt. Die Waldensche (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **115**. 73; C. **1921**. I. 970) Beziehung $K = \eta_0 D(v)^{0,45} d_v = 51,4$ (η_0 = Viscosität; D = Dielektrizitätskonst.; v = Verdünnung; $d_v = \Lambda_0 - \Lambda_v$) zwischen Viscosität u. DE. hat hier keine Gültigkeit. Dagegen stimmt die Gleichung von STORCH (Ztschr. f. physik. Ch. **19**. 13; C. **96**. I. 533), welche die Leitfähigkeit u. Konz. der verschiedenen Salzlsgg. in funktionelle Beziehung bringt $C(\Lambda - \Lambda_0) = K(C\Lambda^n)$, wobei n größer gefunden wird als bei den entsprechenden wss. Lsgg. Der Solvatationsgrad der Kationen ist von der nämlichen Größenordnung wie in wss. Lsgg. (Journ. Physical Chem. **28**. 212—20. Stanford [Conn.].) KIELHÖFER.

L. Royer, *Die mesomorphen Zustände und die magnetische Doppelbrechung.* (Vgl. FRIEDEL, Ann. de Physique [9] **18**. 273; C. **1924**. I. 2060.) Ist die Doppelbrechung im mesomorphen Zustande durch eine parallele Orientierung von länglichen Moll. bedingt, so müssen auf die Erscheinung die von LANGEVIN (Le Radium **7**. 249) für den Cotton-Mouton-Effekt aufgestellten Regeln anwendbar sein. 1. Die Gleichung $(n_1 - n_0)/(n_2 - n_0) = -2$ (n_0 der Brechungsindex für die isotrope Fl., n_1 u. n_2 dieselben für den außerordentlichen bezw. ordentlichen Strahl im mesomorphen Zustande) wird an Hand der Verss. von DORN u. LOHMANN (Ann. der Physik [4] **29**. 533; C. **1909**. II. 251) mit *Äthoxybenzalaminozimtsäureäthylester* verifiziert: das Verhältnis schwankt bei verschiedenen Tempp. u. Wellenlängen zwischen —1,95 u. —2,09. 2. Das Gesetz von HAVELOCK $1/(n_1^2 - 1) - 1/(n_2^2 - 1) =$ konst. gilt nicht immer: bei dem *Cyanobenzalaminozimtsäureamylester* fällt die „Konstante" mit steigender Wellenlänge. 3. Die Abnahme der Doppelbrechung mit der Erwärmung ist in Übereinstimmung mit der Theorie. 4. Die mesomorphen Körper sind positiv doppelbrechend, wie die überragende Mehrheit der zur magnet. Doppelbrechung fähigen Stoffe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1066—68.) BIK.

A. P. Wills und **L. G. Hector**, *Die magnetischen Suszeptibilitäten von Sauerstoff, Wasserstoff und Helium.* Vff. benutzen zur Messung der magnet. Suszeptibilitäten der Gase ein Verf., in dem sie diese magnet. gegen eine wss. Lsg. von $NiCl_2$ ausbalanzieren. Durch Variieren der Konz. der letzteren kann deren Suszeptibilität gleich der des untersuchten Gases gemacht werden, auch wird Temp. u. Druck des Gases u. dementsprechend die Konz. der Vergleichslsg. variiert. Einstellung des Vergleichs zwischen Suszeptibilitäten von Gas u. Lsg. erfolgt mittels einer besonders konstruierten, sehr empfindlichen manometr. Wage. Es ergeben sich Gleichungen sowohl für paramagnet. als auch für diamagnet. Gase für die Errechnung von deren Suszeptibilität in Abhängigkeit von Druck u. Temp., falls das Gas gegen die Lsg. magnet. neutral sich verhält. Die Volumen-Suszeptibilität unter einem Druck von 1 at bei 20° ergibt sich für O_2 zu $+ 0,1447 \cdot 10^{-6}$, für H_2 zu $- 1,64 \cdot 10^{-10}$ u. für He zu $- 0,81 \cdot 10^{-10}$. Letzterer Wert ist etwa das 25fache von TÄNZLERS Wert (Ann. d. Physik **24**. 931; C. **1908**. I. 594) nach Einsetzen in die von W. PAULI jr. (Ztschr. f. Physik **2**. 201; C. **1921**. I. 554) aufgestellte Gleichung für die diamagnet. Suszeptibilität eines einatomigen Gases liefert er aber ein Resultat über die Abmessungen des He-Atoms, das mit den auf andern Wegen gewonnenen Angaben gut übereinstimmt. (Physical Review. [2] **23** 209—20. Columbia, Univ.) FRANKENBURGER.

Pierre Weiss und **R. Forrer**, *Spontane Magnetisierung des Nickels. Linien gleicher Magnetisierung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1046; C. **1924**. I. 2332.) (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1670—73.) BEHRLE.

K. Jabłczyński und **S. Kon**, *Ebullioskopische Untersuchungen.* (Roczniki Chemji 3. 206—27. 1923. Warschau, Anorg. chem. Lab. Univ. — C. **1924**. I. 497.) Schö.

G. Tammann und **E. Ohler**, *Die Lösungswärmen einiger Metalle in Quecksilber und in Goldamalgam, sowie die Mischungswärme einiger Amalgame.* Die Lösungswärmen von *Cd*, *Sn* u. *Pb* in *Hg* wurden bei Zimmertemp. bestimmt. Die atomaren Lösungswärmen betragen in cal. von Cd + 505,0; von Sn —2541, von Pb —1658. Bei 97° wurden die atomaren Lösungswärmen in Hg von Cd 473,4, von Sn —3148, von Pb —2172, von *Zn* —1835, von *Bi* —3730 u. von Au —2047 cal. im Mittel gefunden. Die spezif. Wärme bei 14° ist für Cd-Amalgam 0,03376, Sn-Amalgam 0,03311, Pb-Amalgam 0,03300. Beim Cd-Amalgam ist die spezif. Wärme des Amalgams größer als die Wärmekapazität des darin enthaltenen Hg, während sie beim Sn- u. Pb-Amalgam kleiner ist. Die atomaren Schmelzwärmen der Metalle werden für die Lösungstemp. nach der Näherungsformel $w = A \cdot r\, T/T_s$ (A = At.-Gew., r = Schmelzwärme beim F., T_s = absol. Temp. des F., T = Lösungstemp.) berechnet. Es zeigt sich, daß die negativen Lösungswärmen 2- bis 3 mal so groß sind wie die negativen Schmelzwärmen bei derselben Temp. Die positive Lösungswärme des Cd deutet auf eine Verb. zwischen Hg u. Cd.

Die mittlere Vol.-Kontraktion bei der Lsg. eines Grammatoms der Metalle zu ca. 1%ig. Lsgg. ist für Zn 1,318; Cd 1,318; Pb 1,948; Sn 2,155 ccm. Da *Mg* von Hg weder bei gewöhnlicher Temp. noch bei 100° gut benetzt wird, mußte seine Lösungswärme in Hg indirekt — als Differenz der Lösungswärme von Mg in HCl von 18,78% u. der Zersetzungswärme des Mg-Amalgams durch HCl derselben Konz. — bestimmt werden. Sie ergab sich zu + 17300 cal. pro Grammatom, woraus ersichtlich ist, daß Mg u. Hg große Affinität zueinander zeigen. — Die atomaren Lösungswärmen in *Au-Amalgam* (ca. 0,2% Au) bei 97° sind von Zn +13930; Sn +8938; Cd +9270; Pb —2195; Bi —3675. Au u. Zn bilden auch in Hg-Lsg. eine wenig dissoziierte Verb. Pb-Au-Verbb. sind in Hg weitgehend dissoziiert, daher ist der Unterschied der Lösungswärmen von Pb in reinem Hg u. in verd. Au-Amalgam nur gering. In konzz. Lsgg. (0,1% Cd) sind die Cd-Au-Verbb., in Hg gel., nur zum Teil dissoziiert, in verdünnteren Lsgg. vollständig. Der Temp.-Anstieg bei Mischung von 0,2—0,3% Mg- oder Ce-Amalgam mit 1% Zn- oder Sn-Amalgam wurde unter verschiedenen äußeren Bedingungen beobachtet. Die Lösungswärme der Verb. $MgZn_2$ in Hg wurde zu +200 cal. berechnet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **135**. 118—26. Göttingen, Univ.) Josephy.

Walter Mund und **Pierre Herrent**, *Die Verflüssigung des binären Gasgemisches Schwefeldioxyd-Äthan.* In einer Cailletetröhre wurden die $p\,v$-Kurven von SO_2-C_2H_6-Gemischen untersucht. Der Druck war 19—85 at, die Temp. 27—99°. Die Volumabnahme bei der Druckerhöhung auf eine homogene fl. Phase ist kleiner, als die eines zweiphasigen Systems, auch bei Tempp. oberhalb des krit. Punktes. Einige Isothermen weisen in ihrem inhomogenen Teil einen Wendepunkt auf in Übereinstimmung mit Kuenens Vorstellungen (Theorie der Verdampfung usw. L. 1906. S. 56. 57.) (Journ. de Chim. physique **21**. 51—70. Louvain.) Bikerman.

A_3. Kolloidchemie.

F. G. Tryhorn und **S. C. Blacktin**, *Die Bildung anomaler Liesegangscher Streifen.* Normalerweise wächst der Abstand der einzelnen Streifen mit zunehmender Diffusion. Bleichromat (Hatschek, Proc. Royal Soc. London. Serie A. **96**. 496; C. **1921**. III. 1374) verhält sich anomal, indem bei der Diffusion von $K_2Cr_2O_7$ in Bleiacetat-Agarlsg. der Abstand der Schichten zuerst zu-, dann aber abnimmt. Vf. hat mehr als 30 Salzpaare in dieser Weise untersucht u. bei HgJ_2 u. $Ag_2Cr_2O_7$ analoges Verhalten gefunden. Die Erscheinung ist unabhängig von Konz. u. Temp. u. allein abhängig von der Belichtung. Im Dunkel bleibt sie aus.

Es wird gezeigt, daß diese 3 Substanzen im Licht schneller krystallisieren als im Dunkel, indem die Belichtung die Keimbildung anregt u. die Erscheinung im Sinne der Theorie von BRADFORD (Biochemical Journ. **10.** 169; C. **1916.** II. 1102) erklärt. (Trans. Faraday Soc. **19.** 433—43. 1923. Sheffield.) REIHLEN.

A. Boutaric und **R. Simonet**, *Dichten und Viscositäten der Arsentrisulfidsole.* (Vgl. BOUTARIC u. VUILLAUME, C. r. d. l'Acad. des sciences **178.** 938; C. **1924.** I. 2671.) Bestst. der DD. von As_2S_3-Solen verschiedener Konz. zeigten, daß bis zu einer Konz. von 9% die D. angenähert eine lineare Funktion der Konz. ist. Auf Grund der Beziehung $1/d = (1 - c)/d_0 + c/\delta$ (d = D. des As_2S_3-Sols, d_0 = D. des W. bei Versuchstemp., δ = D. der As_2S_3-Teilchen) wurde die D. der As_2S_3-Teilchen $\delta = 3{,}02$ (im Mittel) rechnerisch gefunden. — Viscositätsbestst. von As_2S_3-Solen führten zu Werten von 0,01025—0,01280 bei Konzz. von 0,0203—0,1794 (g/ccm). Die Resultate beweisen, daß die Einsteinsche Formel gut die Änderung der Viscosität mit der Konz. für unendlich verd. As_2S_3-Sole wiedergibt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] **10.** 150—54. Dijon, Univ.) NITSCHE.

Wilson Taylor, *Bau und Zerfall von Flüssigkeitshäutchen.* Da die Oberflächenspannung eine Eigenschaft jedes einzelnen Mol. ist u. es zwischen Moll. keine Kräfte gibt außer dem Bestreben, die Gesamtoberfläche zu vermindern (vgl. Philos. Magazine [6] **41.** 877; C. **1922.** I. 82), so müssen auch die Erscheinungen in dünnen Fl.-Häutchen nur vom Standpunkte der capillaren Kräfte betrachtet werden, wie klein die Dimensionen der Häutchen auch sein mögen. Eine entsprechende Berechnung lehrt, daß ein unendlich langer Zylinder vom Durchmesser d freiwillig zu Kugeln mit Durchmesser $> 3/2\ d$, mit Energieaufwand zu kleineren Kugeln zerfällt. Ein sechseckiges Häutchen sammelt sich zu einer Kugel, wenn seine Diagonale $> 5{,}075\ d$ ist; d die Dicke des Häutchens. Da die sogenannten monomolekularen Schichten eine viel größere Fläche besitzen, können sie in Wirklichkeit nicht stetig sein: vielmehr müssen sie aus getrennten dickeren Bezirken bestehen. — Bei experimenteller Prüfung der Theorie beobachtete Vf. an mit Öl verunreinigter W.-Oberfläche u. Mk. (Linearvergrößerung 90). Dabei fand er, daß ein auf die W.-Oberfläche gebrachter Öltropfen, dessen M. das W. mit einer $2-5{,}10^{-7}$ cm dicken Schicht bedecken würde, zahlreiche Tröpfchen liefert (Tausende bei *Lebertran*, Millionen bei *Maisöl*; außerdem untersucht sind *Ölsäure*, *Olivenöl*, *Walfischtran*, *Schweinefett* u. *Paraffinöl.*) Ist die angebrachte Ölmenge so klein, daß sie eine $0{,}5-6{,}10^{-8}$ cm dicke Schicht bilden würde, so sieht man keine Tröpfchen; ihr Durchmesser soll unter die Sichtbarkeitsgrenze herabgesetzt sein. Diese Erscheinung von Mikroglobulen ist aber nur die letzte Stufe eines Vorganges, der in 6 Perioden verläuft: zuerst bildet sich ein mit Newtonschen Ringen gefärbtes Häutchen, dann wird es von zahlreichen Löchern durchdrungen, dann erzeugt das Öl Figuren, in der vierten Stufe bilden sich größere Tröpfchen, die fünfte ist die des hexagonalen Netzes, wobei die Kanten der Sechsecke häufig in Tröpfchen zerfallen. Ähnliche Erscheinungen werden an Seifenblasen verfolgt; es wird eine Erklärung für das Platzen derselben gegeben. — Der Abhandlung sind einige Notizen geschichtlichen u. theoret. Charakters von **M. Brillouin** beigefügt. (Ann. de Physique [10] **1.** 134—72. Toronto, Univ.) BIKERMAN.

A. Marcelin, *Die Oberflächenlösungen und das Gasgesetz.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **176.** 502. **177.** 41; C. **1923.** III. 330. **1924.** I. 2414.) Neue Verss. über den Zusammenhang der von *Ölsäure* auf der Wasseroberfläche eingenommenen Fläche S u. dem von ihr auf einen „zweidimensionalen Kolben" ausgeübten Druck p. Ist die Fläche doppelt so groß, wie es einer monomolekularen Schicht entspricht ($S = 2$), so beträgt p 0,5 dyn/cm; bei $S = 8$ ist $p = 0{,}12$, wie auch bei allen zwischenliegenden Werten von p u. S das Prod. pS annähernd die Größe 1 beibehält. Bei noch stärkerer Ausdehnung ($S = 9$ bis 12) fällt pS bis 0,43 herab;

die Unstimmigkeit wird auf den Einfluß von Oberflächenkräften u. der Verunreinigungen der Oberfläche zurückgeführt. Die Oberflächenlsg. befand sich zwischen vier paraffinierten Glimmerstreifen, deren zwei beweglich waren u. zum Komprimieren bezw. zur Messung des Druckes dienten. — Bei Verminderung der Fläche von $S = 2$ auf $S = 1$ steigt $p\,S$ rasch auf 40; auf die Analogie dieser Erscheinung mit den Anomalien der Gase bei hohen DD. wird Vf. noch zurückkommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1079—81.) Bikerman.

George Macdonald Bennett, *Besprechung von Oberflächenenergiezahlen.* Vf. berechnet aus den Zahlen von Schenck u. Kintzinger (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **42**. 759; C. **1924**. I. 2672) die totale molekulare Oberflächenenergie:

$$K = (\gamma - T\,d\gamma/d\,t)(M\,v)^{2/3}$$

für *n-Hexacosan* zu 3,27—3,15·10³ Erg., *n-Myrcylalkohol* 3,79—3,61·10³ Erg., u. für *n-Hexacontane* zu 5,17—5,07·10³ Erg. zwischen 100—180°. Doch können diese Zahlen kein Bild über die Bedingungen im Innern der Fl. geben, da hier die Orientierung dieser langen Moleküle an der Oberfläche mitspricht. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 958—59. Guys Hospital Medical School.) Becker.

K. Jabłczyński und J. Lisiecki, *Die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung: V. Drei- und vierwertige Ionen. Umwandlung des gelben Quecksilberjodids in das rote.* (IV. vgl. Fordonski, Jabłczyński, Spraw. Tow. Nauk. Warsz. **11**. 333). Die Verss. wurden am *Ferro- und Ferricyansilber* fortgesetzt. Die Diffusionstheorie der Niederschlagsbildung fand an diesen Verss. an drei- u. vierwertigen Ionen sowie an der Umwandlung von gelbem in rotes Mercurijodid ihre weitere Bestätigung. (Roczniki Chemji **2**. 474—78. Warschau, Univ.) Schönfeld.

K. Jabłczyński und H. Kleinówna, *Die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung in kolloidalem Medium. VI. Liesegangsche Ringe.* (V. vgl. vorst. Ref.). Vff. untersuchten die Geschwindigkeit der Abscheidung von *AgCl* in Ggw. von Gelatine. Die Ergebnisse bestätigten die von Jabłczyński entwickelte Theorie der Niederschlagsbildung u. zeigten, daß der mechan. Prozeß ohne Einfluß ist auf die Koagulation des Kolloids. Die *Kolloide* werden eingeteilt in solche erster Ordnung, unl. in W., wie Pt, Au, S u. solche zweiter Ordnung, weitgehend l., wie AgCl usw. Fußend auf diesen Verss. u. auf der B. von Ndd. von *Silberchromat* wird eine Erklärung des Liesegangschen Phänomens gegeben. (Roczniki Chemji **2**. 479—90. Warschau, Univ.) Schönfeld.

K. Jabłczyński, *Liesegangsche Ringe.* (Vgl. Jabłczyński, Bull. Soc. Chim. de France [4] **33**. 1591; C. **1924**. I. 626). Das Liesegangsche Phänomen wird als Diffusionserscheinung gedeutet. Näheres ist im Original nachzusehen. (Roczniki Chemji **3**. 228—35. 1923.) Schönfeld.

B. Anorganische Chemie.

Edith Josephy, *Über Bildung und Zersetzung von Polythionaten.* Lsgg. von K-Trithionat, -Tetra- u. Pentathionat wurden bei gewöhnlicher Temp., bei 50 u. 100° auf ihre Beständigkeit untersucht. Die Endprodd. der Zers., die sich bei gewöhnlicher Temp. über Monate erstreckt, sind stets Sulfat, SO_2 u. S. Als Zwischenprodd. treten in der Lsg. jedes der 3 Polythionate auch die beiden übrigen auf. In den Analysen wurden bestimmt Sulfat mit Benzidin, SO_2 durch Titration mit Jod einerseits, andererseits durch die Differenz des NaOH-Verbrauches bei Titration des Gesamtsäuregehaltes bei Ggw. von Phenolphthalein u. bei Ggw. von Methylorange. Der elementare S wurde abfiltriert mit $Br_2 + HNO_3$ oxydiert, als $BaSO_4$ gefällt. S_3O_6'' wurde bei 70° mit $CuSO_4$ als CuS gefällt (vgl. Riesenfeld, Josephy u. Grünthal, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **129**. 281; C. **1923**. II. 791) S_4O_6'' u. S_5O_6'' wurden zusammen nach der Methode von Raschig mit Sulfit in neutraler Lsg., wobei mindestens

doppelter Sulfitüberschuß angewandt wurde, bestimmt u. die einzelnen Mengen daraus u. aus der Gesamtschwefelmenge, die durch Oxydation der Rk.-Fl. mit Br_2 in alkal. Lsg. u. Fällung als $BaSO_4$ gefunden wurde, berechnet. Thiosulfat war in keiner der Lsgg. vorhanden. Es ergab sich, daß Trithionat in wss. Lsg. am unbeständigsten, Pentathionat beständiger u. Tetrathionat am beständigsten ist. In ca. 0,006 molaren Lsgg. sind bei Zimmertemp. nach 3 Tagen etwa 18% vom $K_2S_3O_6$ zersetzt, $K_2S_4O_6$ ist nach dieser Zeit noch völlig unzersetzt. Bei 50° sind nach 8 Stdn. 100% $K_2S_3O_6$ zersetzt, während nur 1,5% $K_2S_4O_6$ zerfallen sind. Nach 3 Tagen sind bei 100° alle 3 Polythionate vollständig zersetzt. (Vgl. zahlreiche Tabellen im Original.) Der Abbau der Polythionate erfolgt in der Weise, daß die höheren zunächst S abspalten: $S_5O_6'' \rightarrow S_4O_6'' + S$; $S_4O_6'' \rightarrow S_3O_6'' + S$ u. S_3O_6'' zersetzt sich nach: $S_3O_6'' \rightarrow S + SO_2 + SO_4''$. Daneben findet bei 100° noch eine direkte Zers. der $H_2S_4O_6$ statt, wobei die in Wackenroderscher Fl. zu ihrer B. führende Rk. rückwärts verläuft: $H_2S_4O_6 \rightarrow H_2S + 3SO_2$.

Eine neue Bildungsweise von $H_2S_5O_6$ durch Einw. von SO_2 auf eine wss. Lsg. von S wurde experimentell gefunden. Sie wird durch:

$$5S + 5SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2S_5O_6$$

wiedergegeben. Fein verteilter S wurde durch Einleiten von SO_2 in $Na_2S_2O_3$-Lsg. bei Eiskühlung so hergestellt, daß die gelbe Lsg. einige Zeit an einem kühlen Ort stehen gelassen wurde. Der allmählich ausflockende S wurde abfiltriert, so lange mit h. W. ausgewaschen, bis das Waschwasser mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. keine Pentathionatrk. mehr gab. Dann wurde der S in W. getan u. dieses etwas 1 Stde. zum Sieden erhitzt, wobei etwas S in Lsg. ging. Das Filtrat wurde in 2 Teile geteilt, in einen wurde bis zur Sättigung SO_2 geleitet. Nach 24 Stdn. wurden gleiche Mengen beider Lsgg. mit gleichen Mengen ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. versetzt. Nur die SO_2-haltige Lsg. zeigte nach einigen Stdn. Braunfärbung (Pentathionatrk.) Ferner wurde mit derartigen S-Lsgg. die Anlagerung von S an $K_2S_3O_6$ u. $K_2S_4O_6$ experimentell bestätigt. Alle bisher bekannten Bildungsweisen von Polythionsäuren, bei denen diese durch Einw. verschiedener S-Verbb. aufeinander entstehen, lassen sich mit Hilfe obiger Rk.-Gleichung für $H_2S_5O_6$ ohne Annahme hypothet. Zwischenprodd. leicht erklären. Die B. von $H_2S_4O_6$ u. $H_2S_5O_6$ in Wackenroderscher Fl. vollzieht sich in folgenden Phasen:

$$3SO_2 + H_2S \rightarrow H_2S_4O_6, \qquad SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$$

u. die Rk. von SO_2 mit dem ausflockenden S, dessen Reaktionsfähigkeit wegen seiner dispersen Form weit größer ist, als die des gel., führt zu $H_2S_5O_6$ Das gleiche Prinzip gilt für die B. von $H_2S_5O_6$ beim Ansäuern von $Na_2S_2O_3$-Lsgg. Der Vorgang zerfällt in die beiden Phasen:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2HCl + H_2O + SO_2 + S \text{ u.}$$
$$2H_2O + 5SO_2 + 5S \rightarrow 2H_2S_5O_6.$$

Durch langsamen Abbau der höheren Polythionsäuren tritt in den Lsgg. auch $H_2S_3O_6$ auf. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 21—41. Berlin, Univ.) Josephy.

E. H. Riesenfeld und **E. Grünthal**, *Untersuchungen über die Beständigkeit und Zersetzungsprodukte der Thioschwefelsäure.* Der Verlauf der $H_2S_2O_3$-Zers. wurde in mit HCl angesäuerten $Na_2S_2O_3$-Lsgg. verschiedener Konz. u. verschiedener [H·] verfolgt. In den Lsgg. wurde quantitativ bestimmt S, $H_2S_2O_3$, $H_2S_5O_6$, $H_2S_3O_6$, H_2SO_3 u. H_2SO_4. $H_2S_4O_6$ wurde nicht gefunden. Es ergab sich, daß S_2O_3''-Ionen auch in saurer Lsg. längere Zeit beständig sind. Unter günstigen Bedingungen — kleine [H·] u. S_2O_3''-Konz. der Ausgangslsg. — war noch 8 Monate nach dem Ansäuern der $Na_2S_2O_3$-Lsg. freie $H_2S_2O_3$ darin vorhanden. In stark saurer Lsg. zersetzt sich $H_2S_2O_3$ hauptsächlich in S, der sofort ausfällt, SO_2 u. etwas $H_2S_5O_6$ In schwach saurer Lsg. bleibt ein Teil des S kolloidal gel. u. es wird weniger SO_2 gefunden. Außer $H_2S_5O_6$ treten in diesen Lsgg. noch $H_2S_3O_6$ u. H_2SO_4 auf (vgl.

Meßdaten im Original). Nach einiger Zeit macht sich eine deutliche Gelbfärbung bemerkbar, die schließlich wieder verschwindet. Die gelbe Farbe hängt mit der B. einer bisher unbekannten S-Verb. zusammen, die sich vom Oxyd S_2O_3 ableitet. Bis zu 40% des Gesamt-S-Gehaltes sind in solchen Lsgg. als Hydrat dieses Oxyds enthalten. Die B. von S u. SO_2 bei Zers. von $H_2S_2O_3$ erfolgt nach:

$$H_2S_2O_3 = H_2SO_3 + S; \; H_2SO_3 = H_2O + SO_2.$$

Die B. von $H_2S_5O_6$ beruht auf der Reaktionsfähigkeit des frisch entstehenden kolloidalen S (vgl. vorst. Ref.). $H_2S_5O_6$ setzt sich mit H_2SO_3 zu $H_2S_3O_6$ um, wobei $H_2S_2O_3$ regeneriert wird:

$$S_5O_6'' + 2SO_3'' = S_3O_6'' + 2S_2O_3'' \text{ u. } S_3O_6'' + H_2O = SO_4'' + S_2O_3'' + 2H^{\cdot}.$$

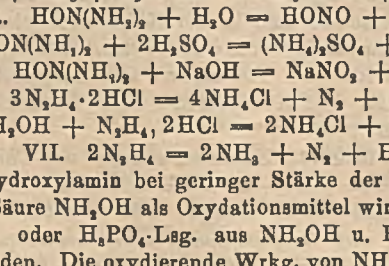
Ferner wird eine neue Rk. zum Nachw. von S_2O_3''-Ionen angegeben. Auf Zusatz von $CuSO_4$ fällt in neutraler Lsg. ein gelber, in salzsaurer Lsg. ein weißer Nd. aus. Beide Ndd. zersetzen sich in der Kälte nach einigen Stdn. unter CuS-Bildung. Die schnelle Ausfällung von CuS in der Kälte ist bei Abwesenheit von Sulfiden eine eindeutige Rk. auf Thiosulfat. Die Empfindlichkeit dieser Rk. ist 10 mal größer als die Rk. mit HCl. (Medd. Kgl. Vetenskapsakad. Nobelinst. 6. Nr. 9. 1—36. Berlin, Univ.) JOSEPHY.

A. **Bouzat** und **L. Azinières**, *Zusammensetzung des Chlorhydrats.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 545—50. — C. 1924. I. 1013.) BEHRLE.

Wilhelm Traube und **Willi Lange**, *Über die bei der Umsetzung der konzentrierten Schwefelsäure mit Calciumfluorid sich abspielenden Reaktionen.* Wie beim Zusammentreffen von konz. H_2SO_4 u. HF (vgl. TRAUBE u. REUBKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1618; C. 1921. III. 452) bildet sich *Fluorsulfonsäure* auch als Zwischenverb. bei der üblichen Darst. von *HF* aus *CaF_2* u. *konz. H_2SO_4*; sie läßt sich auch hier in Form ihres Nitronsalzes oder als Kaliumfluorsulfonat nachweisen. Aus den experimentellen Unterss. der Vff. ergibt sich, daß die Menge der gebildeten FSO_3H um so größer sein wird, je tiefer — innerhalb gewisser Grenzen — die Temp. u. je konz. die H_2SO_4 ist. Durch die B. von FSO_3H erleidet die Rk. $CaF_2 + H_2SO_4 = 2HF + CaSO_4$ eine merkliche Verzögerung; denn die Acidität des Rk.-Gemisches wird verringert, indem an Stelle der 2-bas. H_2SO_4 die einbas. FSO_3H wirkt. Durch Erhitzen des Gemisches kann die Hemmung der Rk. wieder aufgehoben werden, denn FSO_3H wird in diesen Gemischen bei 100° schnell vollständig in HF u. H_2SO_4 hydrolysiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1038—45. Berlin, Univ.) HABERLAND.

K. A. Hofmann und **Friedrich Kroll**, *Über den thermischen Zerfall von Hydroxylamin- und Hydrazinsalzen.* Durch vorsichtiges Erhitzen von *HCl, NH_2OH* auf 150—200° (Metallbad) findet Zers. nach I. zu $^5/_7$, nach II. zu $^2/_7$ statt. Säurebindende Zusätze (NH_4OH, $C_6H_5NH_2$, $KHCO_3$) begünstigen Rk. I., überschüssige saure Zusätze (Hydrate von $AlCl_3$, $ZnCl_2$; H_3PO_4, H_2SO_4, $KHSO_4$) verschieben die Zers. fast vollständig nach II. Daß I. u. II. Rkk. 3. bezw. 4. Ordnung sein sollen, ist unwahrscheinlich; dagegen spricht u. a., daß die Zers. unabhängig von Temp. u. Verdünnungsgrad erfolgt. Es müssen Zwischenrkk. stattfinden. Bei der sauren als auch bei der alkal. Spaltung des NH_2OH konnten Vff. die B. von HNO_2 bezw. Nitrit feststellen. Mit Rücksicht auf die bewegliche OH-Gruppe u. die beiden reaktionsfähigen H in NH_2OH kann man die B. von HNO_2 so deuten, daß aus 2 Mol. NH_2OH unter Abspaltung von W. zunächst *Oxyhydrazin*, $HONH{\cdot}NH_2$, sich bildet u. durch erneute Kondensation das *Diamid der HNO_2*, $HON(NH_2)_2$ (IIa), das durch Hydrolyse zerfällt nach IIIa., bezw. bei Ggw. von H_2SO_4 nach IIIb. (allgemein nach IIb.); aus der Nitrosylsäure bezw. $HNO_2 + NH_2OH$-Salz entsteht nach IIc. das in II. auftretende N_2O. Mit zunehmender Alkalikonz. wird HNO_2 gebunden, die B. von N_2O mithin unmöglich gemacht; dasselbe tritt ein bei Ggw. von $CO(NH_2)_2$. Saure Rk. dagegen wird die N_2O-B. befördern. Auch Gleichung I.

läßt sich unter der Annahme intermediärer Entstehung von $HON(NH_2)_2$ auflösen in Ia. u. Ib., wobei als Nebenrk. bei Ggw. von Alkali noch Rk. IV. stattfindet. — *$N_2H_4 \cdot 2HCl$* zerfällt beim Erhitzen über 200° nach V., bei Ggw. von Hydroxylaminsalz erfolgt schon bei 150° Zers. nach VI.; in diesem Falle geht der Zers. wohl auch eine Kondensation voran, indem Verb. $H_2N \cdot NH \cdot NH \cdot NH_2$ intermediär entsteht. Beim therm. Zerfall des Hydrazinsalzes nach V. erfolgt, infolge der Anwesenheit von HCl eine maximale B. von NH_4Cl; durch Zers. von freiem N_2H_4 durch Pt-Mohr geht dagegen nach VII. sowohl H als auch N verloren.



$$\text{I. } 3NH_2OH = N_2 + NH_3 + 3H_2O \quad \text{II. } 4NH_2OH = N_2O + 2NH_3 + 3H_2O$$

$$\text{Ia. } 3NH_2OH \rightarrow HONHNH_2 \rightarrow HON(NH_2)_2 + 2H_2O$$

$$\text{IIa. } 3NH_2OH \rightarrow HONH \cdot NH_2 \rightarrow HON(NH_2)_2 + 2H_2O$$

$$\text{Ib. } HON(NH_2)_2 = N_2 + NH_3 + H_2O \quad \text{IIb. Nitrosylsäure} + NH_2OH\text{-Salz} = N_2O \text{ etc.}$$

$$\text{IIIa. } HON(NH_2)_2 + H_2O = HONO + 2NH_3$$

$$\text{IIIb. } HON(NH_2)_2 + 2H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + ONOSO_3H$$

$$\text{IV. } HON(NH_2)_2 + NaOH = NaNO_2 + 2NH_3$$

$$\text{V. } 3N_2H_4 \cdot 2HCl = 4NH_4Cl + N_2 + 2HCl$$

$$\text{VI. } 2NH_2OH + N_2H_4, 2HCl = 2NH_4Cl + N_2 + 2H_2O$$

$$\text{VII. } 2N_2H_4 = 2NH_3 + N_2 + H_2$$

In Fällen, wo Hydroxylamin bei geringer Stärke der Säure reduzierend wirkt, kann durch stärkere Säure NH_2OH als Oxydationsmittel wirken; so wurde gefunden, daß in konz. H_2SO_4- oder H_3PO_4-Lsg. aus NH_2OH u. $FeSO_4$ glatt $(NH_4)_2SO_4$ u. Ferrisalz gebildet wurden. Die oxydierende Wrkg. von NH_2OH, HCl auf angesäuerte JK-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. zeigt sich darin, daß solche Lsgg. (10% HCl enthaltend) unter Luftabschluß (CO_2-Atmosphäre) nach einigem Stehen bald braungelb werden. Mit blankem Cu-Draht reagiert dieselbe Lsg. langsam unter B. von CuCl u. NH_4Cl. — Die B. von HNO_3 beim Zerfall von NH_2OH, HCl läßt sich durch das Lungesche Reagens (Sulfanilsäure + α-Naphthylamin in verd. CH_3COOH) nachweisen, wenn man alkal. macht u. einige Min. stehen läßt, die anfänglich rote Färbung geht bald in einen roten Nd. über. Der Nachweis von HNO_2 bei saurer Zers. läßt sich führen, indem Resorcin in konz. H_2SO_4 durch NH_2OH, H_2SO_4 bei 140° rotviolett, dann blauviolett u. schließlich tiefgrün gefärbt wird. Gießt man die violette Lsg. in überschüssiges NH_4OH, so entsteht eine rote, ziegelrot fluoreszierende Lsg. (Resorufin-Rk.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 937—44.) Haberland.

E. Moles und **I. M. Clavera**, *Über die Normaldichte des Stickstoffs.* II. (I. vgl. Journ. de Chim. physique **19.** 283; C. **1922.** III. 595.) Aus besten vorliegenden Messungen folgt für die n. D. von N_2 1,25056, für das At.-Gew. von N 14,008. Die Verss. der Vff. ergaben für die n. D. 1,25042. (Journ. de Chim. physique **21.** 10—14. Madrid, Lab. de invest. fisicas.) Bikerman.

E. Briner, **W. Pfeiffer** und **G. Malet**, *Beitrag zum Studium der Oxydation des Stickoxyds zu Stickstoffperoxyd.* III. *Das Anwachsen der Oxydationsgeschwindigkeit des Stickoxyds bei sehr tiefen Temperaturen.* (II. Journ. de Chim. physique **20.** 173; C. **1923.** III. 653.) Die Kinetik der Rk. bei verschiedenen Tempp. wurde untersucht. Gegen die älteren Verss. ist die Versuchsanordnung dahin geändert, daß das Reaktionsgefäß u. die Gaszufuhrröhren in einem Dewargefäß sich befinden, auch der Absorptionsapp hat einige Verbesserungen erfahren. Infolgedessen ist die relative Konstante $K = x / t\,b\,(b - x)$ [Druckfehler in II.!] bei 20° zu 0,0494 statt 0,032 berechnet. Ihre Werte bei anderen Tempp.: 75° 0,0265, 50° 0,0358, 0° 0,0612, —25° 0,0795, —45° 0,122, —50° 0,130, —80° 0,194, —100° 0,335, —183° 2,88, wenn x (NO-Konz.) in Vol.-% ausgedrückt wird. Nicht nur K wächst bei Temperaturerniedrigung, sondern auch die Geschwindigkeit dieser Zunahme. Der Temperaturkoeffizient der Rk. ist 0,96 bei 70°, 0,94 bei 10°, 0,92 bei —60°, 0,90 bei —130°, 0,87 bei —170°, 0,85 bei —180°. Daraus ergibt sich die Zeit der halben Umsetzung

für das Gemisch 1% NO u. 99% Luft zu 28 Sek. bei 50°, 7,7 Sek. bei —50°, 0,35 Sek. bei —183°. (Journ. de Chim. physique **21**. 25—44.) Bikerman.

E. Briner, W. Pfeiffer und **G. Malet**, *Beitrag zum Studium der Oxydation des Stickoxyds zu Stickstoffperoxyd.* IV. *Wirkung des Abkühlens und einiger Katalysatoren auf die nitrosen Gase des Bogens.* (III. vgl. vorst. Ref.) Zwischen zwei Kupferelektroden brannte im Luftstrom eine Bogenlampe; das entstehende, 2% NO enthaltende Gemisch erfuhr eine Oxydation bei Ggw. von Katalysatoren bei Zimmertemp. Die als Kontaktsubstanzen benutzten Cocosnußkohle, Glaswolle u. platinierter Asbest sind sämtlich völlig unwirksam. Die abweichenden Resultate von Burdick (Journ. Americ. Chem. Soc. **44**. 244; C. **1922**. I. 1003) sind der unvollkommenen Trocknung zuzuschreiben. (Journ. de Chim. physique **21**. 45—50. Genf.) Bikerman.

N. J. Price und **C. S. L. Hawkins**, *Eine Neubestimmung des spezifischen Gewichtes von Ammoniaklösungen.* Die von Lunge u. Wiernik 1889 veröffentlichte Tabelle zeigt zwischen D. 0,885 u. 0,880 ein von anderen Autoren nicht bestätigtes schnelles Anwachsen des %-Gehaltes. Vf. bespricht 2 Fehlerquellen u. beschreibt seine Methode. Zwischen D. 0,880 u. 0,885 sind seine Werte kleiner als die von Lunge (größte Differenz 0,33% NH_3), zwischen 0,885 u. 0,966 sind sie höher. Bis D. = 0,914 ist die Funktion von % u. D. die einer geraden Linie, von da ab (der Punkt liegt bei 23,82% entsprechend $NH_3 \cdot 3H_2O$) wird die Abnahme des %-Gehaltes für eine gegebene Zunahme von D. dauernd kleiner. Folgende Zahlen gelten für 15,5° (60° Fahrenheit):

$D.^{15,5}$	% NH_3	$D.^{15,5}$	% NH_3	$D.^{15,5}$	% NH_3	$D.^{15,5}$	% NH_3
0,875	36,90	0,910	25,15	0,930	18,69	0,960	9,95
0,880	35,20	0,914	23,82	0,940	15,65	0,970	7,27
0,890	31,85	0,920	21,85	0,950	12,74	0,980	4,73
0,900	28,50	0,924	20,57				

Die weiteren Zahlen über 0,980 weichen wenig ab von denen von Lunge. Die Tabelle des Vfs. enthält die Zahlen in 5 mal so engen Intervallen als obiger Auszug. (Journ. Chem. Soc. Ind. **43**. T. 113—17.) Danneel.

F. Raschig, *Über Nitroxyl und Dioxyammoniak.* Nach Ansicht des Vfs. muß *Nitroxyl*, ONH, sowohl bei der Red. der HNO_2 mit $SnCl_2$, die, genau bei der N_2O-Stufe stehen bleibt, als auch bei der Spaltung der Nitrososulfosäure in wss. Lsg. auftreten. Da jedoch immer nur N_2O nachweisbar ist, scheint ONH folgender Zers. zu unterliegen: $2ONH = N_2O + H_2O$. ONH erleidet schneller Selbstzers., als es mit andern Körpern eine Rk. eingeht. Nur in einer Mischung aus ganz HCl-freier ca. $^1/_5$-n. Lsg. von $SnCl_2$ mit dem gleichen Vol. $^1/_5$-n. $NaNO_2$-Lsg., welcher vorher etwas Benzaldehydwasser zugegeben ist, färbt sich die Fl. nach Zusatz von 1 Tropfen $FeCl_3$-Lsg. bordeauxrot, es ist also eine Spur Benzhydroxamsäure entstanden. Anders verhält sich das Hydrat, das *Dioxyammoniak* oder *Oxyhydroxylamin* $NH(OH)_2$ (vgl. Angeli Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge Bd. **13**. 1.—2. Heft); es liefert mit Benzaldehyd sofort Hydroxamsäure, $C_6H_5C(OH):NOH$, die nach dem Ansäuern auf Zusatz von $FeCl_3$ bordeauxrot wird. Am besten läßt sich $NH(OH)_2$ aus der *Benzolsulfhydroxamsäure* von Piloty (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 1560 [1896]), $C_6H_5SO_2 \cdot NH \cdot OH$, mit Alkali abspalten, wobei große Mengen u. Konzz. von Alkali günstig wirken, doch läßt sich vollständige Spaltung auch in verd. Lsg. mit der zur Neutralisation nötigen Alkalimenge erreichen. Unterss. über die Beständigkeit des $NH(OH)_2$, bei denen die Benzhydroxamsäure durch ihr uni. Cu-Salz bestimmt wurde, ergaben, daß sich auch $NH(OH)_2$ sofort zersetzt, wenn kein Aldehyd zur Rk. vorhanden ist. Bei seiner Zers entsteht Hyponitrit, jedoch

ist der Zersetzungsvorgang, der durch Alkali begünstigt wird, noch nicht aufgeklärt. (Schwefel- u. Stickstoff-Studien **1924** 83—89. Sep. v. Vf.) Josephy.

F. Raschig, *Über untersalpetrige Säure.* Vf. nimmt an, daß bei vielen der alkal. Darstellungsverff. der $H_2N_2O_2$ zuerst $NH(OH)_2$ (vgl. vorst. Ref.) auftritt; dieses Zwischenprod. ist auch bei Oxydationsverff. denkbar. Als Konstitutionsformel für die untersalpetrige Säure schreibt Vf. $HON\overset{}{\underset{\diagdown O \diagup}{—}}NH$ u. nicht die allgemein angenommene Formel HON=NOH. Da Hyponitrit aus stickoxydschwefligsaurem K, $KO—N\underset{\diagdown O \diagup}{—}N—SO_3K$, durch Red. mit Na-Amalgam entsteht, so spricht für die erste Formel die Unwahrscheinlichkeit, daß bei einer Rk. mit Na-Amalgam ein Körper mit 2 doppelt aneinander gebundenen N-Atomen entstehen soll, während wirkliche Azokörper Hydrazoverbb. liefern, als auch die Konst. des stickoxydschwefligsauren K (vgl. Hantzsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 3267 [1894]), wobei nach Ansicht des Vfs. die SO_3K-Gruppe durch H oder Metall ersetzt wird. Als Grund gegen die zweite Formel wird angeführt, daß $H_2N_2O_2$ sich in alkal. Lsg. nicht mit Phenol-, Naphthol- oder Resorcinlsg. zu farbigen Körpern verbindet. Allerdings ist es Vf. nicht gelungen, zu beweisen, daß wenigstens ein H-Atom direkt an N gebunden ist, andererseits ließ sich auch nicht zeigen, daß die Hydroxylgruppen direkt an N gebunden sind. — Zur Darst. von Hyponitriten geht man vom *hydroxylaminosulfosauren Na*, $NHOHSO_3Na \cdot H_2O$ aus, welches erhalten wird, wenn man das *disulfosaure Na* $HON(SO_3Na)_2$ einen Tag k. in Lsg. stehen läßt, dann mit Na_2CO_3 neutralisiert, im Vakuum eindampft u. die konz. Lsg. krystallisieren läßt. Es scheidet sich zuerst $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ab, dann das hydroxylmonosulfosaure Na, welches ohne u. auch mit 1 Mol. Krystallw. erhalten wurde. Es läßt sich mit Jod in Bicarbonatlsg. glatt titrieren nach:

$$NHOHSO_3Na + J_2 + H_2O = NOH + 2HJ + NaHSO_4.$$

Das disulfosaure Na wird bei 0° nach der Rk.:

$$NaNO_2 + NaHSO_3 + SO_2 = HON(SO_3Na)_2$$

gewonnen. 100 ccm einer konz. Lsg. von $NHOHSO_3Na$ werden mit 100 g KOH 2 Stdn. auf 60—70° erwärmt, wobei sich Na_2SO_3 abspaltet u. die Mischung zu einem Brei wird. Die Abspaltung ist beendet, wenn eine Probe HgO nicht mehr zu Hg reduziert. Man verd. auf 3 l, fügt soviel HgO zu, wie von den Resten von NH_2OH oder Monosulfonat noch red. wird. Dann wird nach Zusatz von etwas Speckstein pulver abfiltriert, das Filtrat nochmals mit 3 l W. verd. $^1/_4$ l der Lsg. wird abgegossen, zu der Hauptmenge wird allmählich unter Rühren 1%ig. $AgNO_3$-Lsg. zugesetzt, bis alles $Ag_2N_2O_2$ ausgefallen ist u. Ausscheidung von Ag_2O beginnt, welche durch den $^1/_4$ l Lsg. wieder zum Verschwinden gebracht wird. Nach dem Absetzen des Nd. wird durch Dekantieren ausgewaschen, schließlich abgesaugt u. nochmals nachgewaschen. Das Salz wird bei 100° im Dunkeln getrocknet — direktes Licht ist während des ganzen Verf. zu vermeiden. In Pastenform hält es sich in einer dunklen Flasche jahrelang. $Na_2N_2O_2$ wird daraus durch Rk. mit NaCl erhalten. Zunächst wurde die Haltbarkeit von $Na_2N_2O_2$-Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. untersucht. Es wurde eine Lsg. von der Konz. hergestellt, daß 5 ccm 20 ccm $^1/_{10}$-n. HCl bei Ggw. von Methylorange als Indicator verbrauchten. Diese Lsg. färbte Phenolphthalein rot u. brauchte 10 ccm $^1/_{10}$-n. HCl zur Entfärbung. Dieses Zahlenverhältnis verschob sich mit der Zeit, indem der Verbrauch an HCl bei Methylorange konstant blieb, bei Phenolphthalein aber wuchs, was durch Zers. der $H_2N_2O_2$ in N_2O u. B. von NaOH erklärt wird, da der Methylorangetiter für NaOH u. $Na_2N_2O_2$ derselbe ist, während $NaHN_2O_2$ Phenolphthalein nicht mehr rötet. Die Differenz beider Titrationen liefert die jeweils in Lsg. vorhandene Menge $Na_2N_2O_2$. Nach 14 Tagen sind etwa 65% der Lsg. zers.

Die Oxydationsstufe des Zersetzungsprod. wurde mit vorher angesäuertem $KMnO_4$ bestimmt, dessen Überschuß durch Jod ersetzt u. mit $Na_2S_2O_3$ titriert wurde. Das Verhältnis des verbrauchten $KMnO_4$ zu noch vorhandenem $Na_2N_2O_2$ bleibt während der Zers. des letzteren ungefähr konstant. Da nur 4OH-Gruppen mit $H_2N_2O_2$ unter B. eines durch $KMnO_4$ nicht oxydierbaren Körpers reagieren, während die Rk. $H_2N_2O_2 + 4OH = 2HNO_3 + 2H_2O$ zur salpetrigen Säure führt, die jedoch gegen saures $KMnO_4$ nicht beständig ist, so muß ein isomeres N_2O_3 von der Form $O<\begin{smallmatrix}N-O\\ |\\ N-O\end{smallmatrix}$, welches *Orthostickstofftrioxyd* genannt wird, entstanden sein, u. dessen Konst. mit der vom Vf. für die $H_2N_2O_2$ gegebene in Einklang steht. In alkal. Lsg. läßt sich Hyponitrit mit $KMnO_4$ zu Nitrit oxydieren, das sich in saurer Lsg. weiter zu Nitrat oxydieren läßt.

Bei einem Überschuß von Mineralsäure wirkt Jod nicht auf Hyponitrit ein. Bei Ggw. von CH_3COOH u. Na-Acetat wird Jod entfärbt, sehr bald wird aber aus dem KJ das Jod wieder ausgeschieden, besonders wenn Mineralsäure zugesetzt wird, während $H_2N_2O_2$ unter diesen Bedingungen nicht mit KJ reagiert. Die Titration mit Jod wurde in CO_2-Atm. ausgeführt, 1 Mol. $H_2N_2O_2$ verbrauchte $^1/_2$ Mol. Jod; es wird vermutet, daß ein Körper $O<\begin{smallmatrix}NOH\\ |\\ N-\end{smallmatrix}$ entstanden ist, der außerordentlich unbeständig ist, HNO_2 abspaltet, die aus HJ wieder J frei macht. Bei Ggw. von H_2SO_4 verläuft die Spaltung augenblicklich u. die HNO_2 läßt sich leicht bestimmen (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3911; C. **1906**. I. 281). Es zeigte sich hierbei, daß nur etwas mehr als die Hälfte des zur Oxydation verbrauchten Jods wieder freigemacht wird, daß sich also das hypothet. Zwischenprod. auch noch in anderer Richtung zersetzen muß, u. zwar wird angenommen, daß es auch in ONH u NO zerfällt, u. ONH geht in N_2O über. NO bedingt das Nachblauen, das hier nur durch Luftabschluß vermieden werden kann, während bei HNO_2 schon Zusatz von Na-Acetat genügt. — Läßt man einen Jodüberschuß mehrere Stdn. bei Ggw. von Na-Acetat auf $H_2N_2O_2$ einwirken, so entsteht ein Hydrat des Stickoxyds $O(NOH)_2$, welches in ONH u. HNO_2 zerfällt. — Als ein mit ONH so schnell reagierendes Mittel, daß diesem keine Zeit zur Selbstzers. bleibt, erwies sich Hypochlorit. Mit H_2SO_4 angesäuertes NaOCl oxydiert $H_2N_2O_2$ zu HNO_3, was durch den Angriff der HClO an Nitroxyl erklärt wird. (Schwefel- u. Stickstoff-Studien **1924**. 90—107. Sep. v. Vf.) Josephy.

K. Fajans und E. Ryschkewitsch, *Über den Schmelzpunkt des Graphits.* Es wurden 4 mm starke, in der Mitte verjüngte (2,5—3,5 mm) Stäbe aus reinstem Graphit in Ar-Atmosphäre durch Wechselstrom erhitzt u. die Verjüngung durch ein Loch in dem den Stab umgebenden Graphitzylinder beobachtet. Bei Erhöhung der Stromstärke tritt eine plötzliche Aufhellung des verjüngten Querschnittes auf, der eine Abtrennung der Stabhälften u. die Entstehung eines Lichtbogens zwischen denselben sofort folgt; die Stromstärke fällt währenddessen auf zwei Drittel des vorherigen maximalen Wertes. Die Innenfläche des Schutzzylinders wies mitunter Graphitkügelchen von einem Durchmesser bis zu 1 mm auf — ein Beweis, daß die verjüngte Stelle schm. u. nicht verdampft; freilich ist der Zylinder auch mit feinstem Ruß im Innern belegt. Die opt. ermittelte Temp. des schmelzenden Stabes beträgt 3750° *K.* ± 75°; es ist aber nur die untere Grenze der möglichen Schmelztemp., weil die heißeste Stelle schwer zu beobachten ist u. weil die Oberfläche stets kälter ist als das Innere. Eine obere Grenze ergibt sich aus Messungen der Temp des Lichtbogens nach der Verschmelzung des Stabes; sie ist gleich ca. 3900° *K.* Der Tripelpunkt des Graphits liegt bei ca. 3800° *K.* ± 100° u. 0,25 at. Die Druckabhängigkeit der Temp. des Lichtbogens stimmt mit der von Kohn u. Guckel

(Naturwissenschaften **12**. 139; C. **1924**. I. 2411) gefundenen überein. Da aber bei so hohen Tempp. C schon fl. ist, stellt die nach Clapeyron-Clausius berechnete Größe nicht die Sublimations-, sondern die Verdampfungswärme dar. (Naturwissenschaften **12**. 304—6. München, Akad. d. Wiss.) Bikerman.

Zay Jeffries und **R. S. Archer**, *Die moderne Anschauung über feste Lösungen.* Eine Zusammenfassung der Eigenschaften fester Lsgg. (Mischkrystalle). (Chem. Metallurg. Engineering **29**. 923—26. 1923.) Sachs.

K. A. Hofmann und **Walter Linnmann**, *Die Wirkung von Ammoniak auf Kaliumchlorat und die Verdrängung von Chlor durch nascenten Stickstoff.* Der ungesätt. Charakter des $KClO_3$, der schon früher (vgl. Hofmann, Ehrhart und Schneider, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**. 1657; C. **1913**. II. 231) mit Osmiumoxyd Anlagerungsverbb. u. Sauerstoffübertragungen ermöglichte, bot in seinem Verh. gasförmigem NH_3 gegenüber ein weiteres Beispiel seiner Reaktionsfähigkeit. Vff. nahmen eine Umsetzung des trockenen $KClO_3$ mit NH_3 gemäß der einfachsten Rk. mit der größten Wärmeentw. an: I. $KClO_3 + 2NH_3 = KCl + 3H_2O + N_2$. Das Experiment zeigte, daß ein anderer Verlauf der Rkk. angenommen werden muß. Beim Auftreffen des NH_3-Gasstromes auf $KClO_3$ tritt rasch Wärmeentw. ein, die je nach der Verteilung des $KClO_3$ verschieden schnell einsetzt u. vielleicht die bisher unbekannte Ursache von Chlorat-Explosionen im Betrieb vorstellt. Das $KClO_3$ war, um stürmische Rk. zu verhindern, in der 5-fachen Menge porösem Ton aufgesaugt, der NH_3-Strom auf etwa 220° vorgewärmt; beim Zusammentreffen stieg die Temp. rasch auf 330° (bei 5 g $KClO_3$) u. bildeten sich dicke Nebel von Salmiak u. Wasserdampf. Unterhalb 380° entspricht die Rk. der summarischen Gleichung: II. $3KClO_3 + 2NH_3 = 2KNO_3 + KCl + Cl_2 + 3H_2O$, wobei man 60% des berechneten *Salpeters* gewinnen kann. Gleichung II läßt sich in einfacher Weise zerlegen. Der normale Chloratzerfall spielt hier keine maßgebende Rolle, denn $KClO_3$ gibt erst oberhalb 380° merklich O_2 ab. NH_3 wirkt daher auf das Chlorat u. nicht auf den zuvor freigemachten Sauerstoff. Wäre der Zerfall:

$$KClO_3 \longrightarrow KCl + 3O$$

einleitend für den Verlauf maßgebend, so müßte sich durch Zugabe des Katalysators Braunstein die Ausbeute an Salpeter erhöhen lassen. Dies ist nicht der Fall; hingegen kann dieser Zerfall durch die Rk. zwischen Chlorat u. NH_3 sogar unterdrückt werden, wenn die Temp. unter 360° gehalten wird. Oberhalb dieser Temp. tritt der normale Chloratsauerstoffzerfall ein u. wirkt dann störend auf die Hauptrk. Diese spielt sich nicht im Gasraum, sondern in der Oberfläche des $KClO_3$ ab, denn es findet sich in der Vorlage kein Nitrit oder HNO_3. Freie HNO_3 kann nicht der Salpeterbildung vorausgehen, sonst müßte sie sich teilweise in der Vorlage befinden. Die Salpeterbildung beruht auf dem Eindringen von NH_3 in die Oberfläche des Chlorats, u. dieser Vorgang wird durch Ggw. reaktionsfremder Beimengungen verzögert.

Da demnach der gewöhnliche Weg der Salpeterbildung durch Oxydation der Stickoxyde oder über HNO_3 hier nicht vorliegt, kann nur die Verdrängung von *Chlor* durch freien *Stickstoff* innerhalb des Chlorat-Mol. in Frage kommen. Dieser freie N kann nicht aus dem unmittelbaren Zerfall: $NH_3 \longrightarrow N + 3H$ stammen, da hierzu die Temp. zu niedrig ist, vielmehr aus Rk. I, wo er in atomarer Form auftritt u. in dieser nascenten Form in das $KClO_3$-Mol. eintritt, um gemäß III zu reagieren: N (atomar) $+ KClO_3 = KNO_3 + Cl$, eine Substitution analog $KClO_3 + J = KJO_3 + Cl$. Gleichung III benutzt etwa 60% des nach I erzeugten nascenten N, der Rest des N entweicht als molekularer N. Der Vorgang der Salpeterbildung innerhalb des Chloratmol. beweist erneut den lückenhaften Bau des Mol. im Gegensatz zum räumlich ausgefüllten Perchlorat, das erst nach Zerfall in Chlorit diese Verdrängungsrk. zeigt. Im Original sind die Einzelheiten

von dem einfachen Orthophosphat $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ begleitet, das mikrokrystallin u. in W. verhältnismäßig ll. ist. Seine Fällung kann vermieden werden, wenn man die der Gleichung: $MgSO_4 + 2(NH_4)_2HPO_4 = MgPO_4NH_4 + PO_4NH_4H_2 + SO_4(NH_4)_2$ theoret. entsprechende Menge oder einen geringen Überschuß von $(NH_4)_2HPO_4$ anwendet. Die Benutzung des sekundären Natriumphosphats ist zu verwerfen, da hierbei ein kleiner Überschuß zur Fällung des $Mg_3(PO_4)_2$ führt. Die Überführung von $Mg_3(PO_4)_2$ in $MgNH_4PO_4$ durch die Ammoniaksalze verläuft in der Kälte langsam, rascher zwischen 80 u. 100°, wobei aber Mg in Lsg. geht.

3. Phosphate des Calciums: *Primäres Phosphat*; es dissoziiert leicht in $H_3PO_4 + CaHPO_4$, muß daher in Ggw. freier Säure dargestellt werden u. ist viel weniger stabil als die entsprechenden Verbb. des Li u. Mg. Durch Einw. von NH_3 oder KOH kommt man ausschließlich zum tertiären Salz. Das *sekundäre Phosphat* zersetzt sich leicht gemäß $4PO_4CaH \rightleftharpoons (PO_4)_2CaH_4 + Ca_3(PO_4)_2$. Die Fällung von $CaCl_2$ durch die theoret. Menge Na_2HPO_4 führt zu einem Gemisch von $CaHPO_4$ u. $Ca_3(PO_4)_2$. Das *tertiäre Phosphat*, durch heiße Fällung mit Trinatriumphosphat erhalten, ist unl. in W. u. nicht hydrolysierbar. Das Doppelsalz $CaNH_4PO_4$ kann auf analogem Wege wie $MgNH_4PO_4$ gewonnen werden; Ammoniumcitrat erwies sich nicht als unbedingt nötig. Dieses Salz ist weniger beständig als das entsprechende Mg-Salz u. muß bei niedriger Temp. bereitet u. in NH_3-gesätt. Atmosphäre aufbewahrt werden. (Ann. de Chimie [10] 1. 135—83.) Horst.

D. Balarew, *Die Rolle des Wassers bei den Reaktionen im festen Zustande. I.* Es wurden einige Rkk. zwischen festen Körpern bei hohen Tempp. in trockenen u. feuchten Gasen untersucht. Das bei 600° entwässerte SiO_2 u. CaO, auf 920—930° erhitzt, reagieren miteinander in mit W. bei 96° gesätt. H_2 ca. 4-mal schneller, als in der Luft (im ersten Falle 46% CaO gebunden in $2^1/_2$ Stdn., im zweiten Falle 10% in 2 Stdn.). Eine mkr. Unters. des mit CaO erhitzten Sandes ergab, daß das Verschwinden kleineren (<20 μ) u. das Abrunden größeren (20—40 μ) Sandkörnchen mit der Feuchtigkeit der durchgeleiteten Luft Hand in Hand geht. — BaO u. $CaCO_3$ gehen eine Rk. ein bei 358 ± 3° unabhängig von der Feuchtigkeit, die Geschwindigkeit der Umsetzung ist in befeuchteter Mischung größer. Der F. von $Ba(OH)_2$ liegt bei ca. 387°, das mit BaO u. $BaCO_3$ verunreinigte $Ba(OH)_2$ soll bei ca. 360° schmelzen, woraus Vf. folgert, daß die BaO + $CaCO_3$-Rk. eigentlich die des $Ba(OH)_2$ ist u. sich in fl. Phase abspielt. Dasselbe gilt für die Rkk. des SrO; der F. des verunreinigten $Sr(OH)_2$ ist ca. 495°. — In zwei kommunizierenden Gefäßen auf 300—430° erhitzte Na_2SO_4 u. $BaCO_3$ erleiden keine Änderungen: der Dampfdruck des SO_3 u. CO_2 über den Salzen ist zu klein. Vf. hält diese Verss. für nicht vereinbar mit denen von Spring. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 134. 117—24. Sofia, Univ.) Bikerman.

Léon Guillet, *Elektrisches Leitvermögen des Aluminiums des Handels. Einfluß der Verunreinigungen und der Vorbehandlung.* Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 953 vgl. C. 1924. I. 874. Der ausführlichen Abhandlung sind Mikrophotographien von mit NaOH geätztem Al beigefügt. Es sei nachgetragen, daß die die Leitfähigkeit begünstigende Wrkg. des Anlassens bei unreineren Proben stärker hervortritt. Tabellen vgl. Original. (Rev. de Métallurgie 21. 12—17.) Bi.

N. L. Bowen und I. W. Greig, *Das System $Al_2O_3 \cdot SiO_2$.* Vff. untersuchen die Gleichgewichte reiner Al_2O_3- u. SiO_2-Gemische bei hohen Tempp. Hauptergebnis ist das Fehlen einer Verb. $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, des natürlich vorkommenden Sillimanits. Es ist nur eine Verb., $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, beständig. Krystalle dieser Zus. findet man in allen $Al_2O_3 \cdot SiO_2$-Schmelzen. Die opt. Eigenschaften dieser Krystalle werden bestimmt u. mit denen von Sillimanit verglichen. Außerdem wird das Verh. des Sillimanits bei hohen Tempp. untersucht. Sillimanit künstlich herzustellen gelang den Vff. nicht. — Frühere Verss. bei Schmelzen mit Al_2O_3- u. SiO_2-Gemischen

(Amer. Journ. Science, Silliman 28. 302; C. 1909. II. 1790) hatten ein Maximum der Schmelzkurve bei 1816° für die Zus. des Sillimanits u. ein Eutekticum bei 1810° zwischen Sillimanit u. Korund wahrscheinlich gemacht. Verss. der Vff. mit Sillimanit u. mit Mischungen $Al_2O_3 : SiO_2$ wie 1 : 1, erhitzt u. langsam abgekühlt, ergaben Korundkrystalle. Sillimanitkrystalle konnten dagegen in keinem Falle festgestellt werden. Es existiert also eine Temperaturzone, in der Korund mit einer Schmelze von der Zus. des Sillimanits vorkommt. Die Verss. mit den verschiedensten Mischungsverhältnissen von Al_2O_3 u. SiO_2, wurden bis zu 1750° in einem elektr. Ofen mit Pt (80%)- u. Rh (20%)-Widerstand, über 1750° in einem Ir-Schmelzofen vorgenommen. Im ersteren Falle wurde die Temp. mittels eines Thermoelements, im zweiten Falle opt. bestimmt. Bei den höchsten Tempp. konnte die Temp. innerhalb 8—10° genau ermittelt werden. — Das Diagramm (s. Original) zeigt, daß $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ die einzige stabile Verb. bei diesen hohen Tempp. ist: homogene Krystalle, F. ab 1810°. Bei einem kleinen Zusatz von Al_2O_3 über das Verhältnis 3 : 2 hinaus erscheint Korund in Verb. mit der fl. 3 : 2-Mischung. Bei einem Zusatz van SiO_2 erscheint unter 1545° neben $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ etwas Cristobalit, über 1545° Glas (Schmelze). Das Gemisch $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ist nicht einheitlich, sondern gleicht den Schmelzen, die einen Zusatz von SiO_2 zu der 3 : 2-Mischung haben. Es besteht nur ein eutekt. Punkt bei 1545° zwischen $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ u. Cristobalit. Zwischen $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ u Korund besteht kein eutekt. Punkt, da das Gemisch nicht scharf schmilzt, sondern bei 1810° in Korund u. fl. Phase zerfällt. Erst von 1920° an verschwindet der Korund allmählich u. die Mischung 3 : 2 ist vollkommen geschmolzen. — Neuerdings haben Vff. natürlich vorkommende Krystalle von der Zus. $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ auf der Insel Mull gefunden u. ihnen den Namen *Mullit* gegeben.

Alle Krystalle, die bei künstlichen Al_2O_3- u. SiO_2-Schmelzen vorkommen u. bis jetzt als Sillimanit, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, angesprochen wurden, haben die Zus. $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Der Unterschied der opt. u. krystallograph. Eigenschaften von Sillimanit u. $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ist sehr gering (Tabellen im Original). — Erhitzt man natürlichen *Sillimanit*, so verändert er sich bis zu 1545° nicht; oberhalb dieser Temp. wird er angegriffen, bildet Krystalle von $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ u. einer hochprozentigen SiO_2-Schmelze. Beim Ansteigen der Temp. verhält er sich wie eine künstliche 1 : 1-Mischung, es vermehrt sich die fl. Phase u. die 3 : 2-Krystalle vermindern sich allmählich, bis bei 1810° die fl. Phase sich plötzlich stark vermehrt infolge des Übergangs der 3 : 2-Krystalle in Korund u. fl. Phase. — Die in keram. Prodd. sich findenden Nädelchen, die früher als Sillimanit angesprochen waren, wurden einwandfrei als $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ festgestellt. Bei zwei Fällen stimmten die opt. Daten nicht auf die Mischung 3 : 2, sondern mehr auf Silimanit. Wie sich herausstellte, hatte in diesen Fällen das Vorhandensein von wenig Fe_2O_3 u. TiO_2 in fester Lsg. die Eigenschaften derart verwandelt, daß Vff. zuerst glaubten, künstlichen Sillimanit vor sich zu haben. — Mit Hilfe der X-Strahlenanalyse ließen sich Sillimanit u. $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ nicht unterscheiden. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 238—54. Washington, Carnegie Inst.) Gottfried.

B. Cabrera und S. Piña, *Veränderung der magnetischen Konstanten des Cr_2O-Kations durch die Wirkung von Schwefelsäure.* (Vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. 20. 509; C. 1924. I. 864.) Die frühere Arbeit (Anales soc. espanola Fis. Quim. 17. 149; C. 1920. I. 149) hatte ergeben, daß die magnet. Konstante der schwefelsauren Lsgg. des grünen Chromisulfats eine diskontinuierliche Änderung aufweist, wenn sich das Verhältnis $H^{\cdot} : Cr^{\cdots}$ von 3,95 bis 4,89 ändert. Nähere Unterss. zeigen, daß die Verhältnisse kompliziert liegen. Es handelt sich um zeitliche Änderungen, die um so rascher verlaufen, je saurer die Lsg. ist, ferner um Superposition von zwei Vorgängen, von denen der eine die Konstante erhöht, der andere sie erniedrigt.

Jedenfalls kommt dem früheren Befund keine Bedeutung zu. Eine definitive Erklärung kann nicht gegeben werden. Die Vff. stellen folgende Arbeitshypothese auf: nach längerer Versuchsdauer existiert das Kation $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ in Lsg. mit der magnet. Konstanten. 1,81—1,82 [ca. 18,9 Magnetonen]; es entsteht durch Einw. von $H^{\cdot}$ auf $[Cr_2O]^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, wobei sich Zwischenrkk. (B. des $[CrOH]^{\cdot\cdot}$-Ions) bemerkbar machen, die die magnet. Konstante erniedrigen. Extrapoliert man den zeitlichen Gang der Konstanten auf der Zeit 0, so kommt man zu dem Wert 1,64 [18,0 Magnetonen], den die Vff. schon früher für schwefelsaure Lsgg. des schuppenförmigen grünen Chromsulfats angegeben hatten. Forts. der Arbeit vgl. C. **1924**. I. 864. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **20**. 175—81. 1922. Madrid, Lab. de Invest. fis.) W. A. Roth.

R. Weinland und Erich Mergenthaler, *Über Ferrichromsäureverbindungen.* Auf Zusatz von Pyridin zu einer wss. Lsg. von *Ferrinitrat* u. *Chromsäure* erhält man eine Verb. vom Typus der Heteropolysäuren, der nebenstehende Konst. $\left[Fe^{III}(CrO_4)_6\right]\begin{matrix}H_6\\H_3\end{matrix}(C_5H_5N)_3$ zugesprochen werden muß, u. welche den ersten Vertreter dieser Verbindungsreihe mit Chromsäure an Stelle von Molybdän- u. Wolframsäure darstellt. Der Komplex ist in wss. Lsg. nicht besonders fest, da NH_3 sogleich $Fe(OH)_3$ u. Bleiacetat Bleichromat fällen. Mit einer anderen Base konnte eine ähnliche Verb. bislang nicht gewonnen werden. Läßt man hingegen *K*- oder *NH_4-Bichromat* auf Ferrinitrat einwirken, so scheidet sich eine dunkelrote Verb. mit einem Dichromatoanion des dreiwertigen Fe aus: $[Fe(CrO_4)_2]K + 2H_2O$; NH_4. Beide Verbb. sind im Gegensatz zu ersterer in W. swl. Das Ammoniumsalz gibt beim Schütteln mit W. nicht die geringste Färbung; das K-Salz ist weniger schwer l. u. gibt Fällungen mit NH_3 u. Bleiacetat. Vermutlich findet Hydratation unter Auswanderung der Chromsäurereste statt: $[Fe(CrO_4)_2]K + 6H_2O = \left[Fe(H_2O)_6\right]\begin{matrix}CrO_4\\CrO_4K\end{matrix}$. Die Isolierung dieses den wl. Disulfatoferriaten analoge Salze mit Chromatoanionen gelang jedoch nicht. Bei Anwendung von $FeCl_3$ anstatt Nitrat erhielten Vff. tiefrote Verbb., deren Zus. nicht einheitlich war u. die noch wechselnde Mengen Cl enthielten.

Tripyridinhexachromatoferriat, $[Fe(CrO_4)_6]H_3(C_5H_5N)_3$, aus 1 Mol. $[Fe(NO_3)_3$, 2 bis 15 Mol. CrO_3 u. ebensoviel Mol. Pyridin, h. zusammengegeben, beim Erkalten orangefarbene Krystalle in guter Ausbeute. Aus W. unzers. umkrystallisierbar. — *Ammoniumdichromatoferriat*, $[Fe(CrO_4)_2]NH_4$, aus $Fe(NO_3)_3$, CrO_3 u. NH_3; im Verhältnis 1 : 8 : 14 auf dem Wasserbad bis zur Ausscheidung des dunkelroten Salzes erhitzen. Beim Erkalten umrühren, da sonst Krusten sehr unrein. Karminrotes krystallin. Pulver, in W. swl. — *Kaliumdichromatoferriat*, $[Fe(CrO_4)_2]K + 2H_2O$, Darst. wie beim NH_4-Salz, dunkelorangerotes Pulver, in W. wl., 2 Mol. H_2O entweichen nicht über H_2SO_4. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 776—78. Würzburg, Univ.) Horst.

Geoffrey N. Ridley, *Betrachtungen über einige Oxysalze der Elemente der 6. Reihe des periodischen Systems.* Um die gradweise Änderung der Verbb. dieser Elemente schärfer hervortreten zu lassen, bringt Vf. eine tabell. Übersicht über die Eigenschaften der Verbb. MeO_2Cl_2 u. über das Verh. der Oxyde MeO_3 gegen W. Im besonderen bespricht Vf. Darst.-Weisen u. Eigenschaften der Verbb. CrO_2Cl_2, $CrO_2(NO_3)_2$; UO_2Cl_2, $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$, $UO_2SO_4 + 3H_2O$. (Chem. News **128**. 291—93.) Behrendt.

D. Balarew, *Über den Zerfall einiger saurer Phosphate und einiger Oxyde beim Erhitzen.* Es wurden einige Erhitzungskurven (Temp.-Zeit, bei konstanter Wärmezufuhr) bei verschiedenen Drucken aufgenommen. Der die rasche Zers. offenbarende Knick ist im Falle von *Na_2HPO_4* (250°) u. *UrO_3* (360°) vom äußeren Druck unabhängig. Der Knick bei *K_2HPO_4* verschiebt sich von 286 auf 305°, wenn der

Druck von 450 auf 710 mm Hg steigt; Rb_2HPO_4: 310° bei 30 mm, 420° bei 710 mm; $CaHPO_4$: 355° bei 35 mm, 420° bei 710 mm, $BaHPO_4$: 365° bei 80 mm, 410° bei 710 mm; Cs_2HPO_4: 360° bei 710 mm. Die entwässerten Phosphate sind teilweise zusammengeschmolzen. — Die Erhitzungskurve von PbO_2 weist zwei Knicke bei 340—360° u. bei 550—575° auf; der zweite Knick ($Pb_2O_3 \rightarrow Pb_3O_4$) verschwindet bei kleineren Drucken (30 mm). (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **134**. 75—78. Sofia, Univ.) Bikerman.

Julius Meyer und **Herbert Bratke**, *Zur Kenntnis der Doppelselenide.* Die Unters. wurde ausgeführt, um zu sehen, ob die chem. Ähnlichkeit zwischen S u. Se sich auch auf die B. von *Doppelseleniden* erstreckt, die analog den Doppelsulfiden z. B. $Cu[FeS_2]$ (Kupferkies) gebaut sind. Eine krit. Durchsicht der mineralog. Literatur ergab, daß von den natürlich vorkommenden Seleniden mit Sicherheit nur *Eukairit*, $Ag_2Se \cdot Cu_2Se$, als Doppelselenid aufzufassen ist, dagegen *Umangit*, *Zorgit*, *Lerbachit* u. *Crookesit* als Gemenge mehrerer Selenide angesprochen werden müssen. Vff. versuchten dann, Doppelselenide synthet. herzustellen. Sie fanden, daß diese Verbb. mit einem Alkali- u. einem Schwermetall aus dem Schmelzfluß nur schwierig zu gewinnen waren; es wurde nur *Kaliumferriselenid* erhalten. Doppelselenide mit 2 verschiedenen Schwermetallen konnten nicht dargestellt werden. Wie für die B. von Doppelsulfiden scheint auch für die entsprechenden Selenide die 3-Wertigkeit u. das Vermögen, auch mit anderer Wertigkeit zu reagieren, die Grundlage zu bilden. Solche Verbb. kann man sich entstanden denken, z. B. durch Ersatz des H in Ferrihydrosulfid $Fe(SH)_3$, bezw. $FeS(SH)$ oder -Selenid $Fe(SeH_2)_3$, bezw. $FeSe \cdot SeH$ durch Metalle. Die neu dargestellten Verbb. (vgl. unten) kann man hiernach als Doppelselenide betrachten: $Fe_3Se_4 = Fe[FeSe_2]_2$, $Co_5Se_6 = Co_3[CoSe_2]_2$ u. $Ni_5Se_6 = Ni_3[NiSe_2]_2$.

Versuche. *Verb. Fe_3Se_4*, durch Schmelzen von 5 g Se, 5 g KCN u. 1 g Fe; metall. glänzende, beständige Krystalle, u. Mk. Anlauffarben zeigend; die Verb. entsteht stets als einzige, auch bei längerem Schmelzen bei hoher Temp. (1250°); eine entsprechende S-Verb. bei Zugabe von S an Stelle von Se konnte nicht erhalten werden; scheinbar bildete sich in diesem Falle nur FeS. — *Kaliumferriselenid*, $K[FeSe_2]$, aus 8 g Fe-Pulver, 20 g K_2CO_3 + 35 g Se bei 1250°; Blättchen u. Nadeln, die sich an Luft von selbst erwärmen; l. in h. W., wobei sich dieses rötlich färbt; die Farbe wird beim Aufkochen oder durch verd. HCl kräftiger, gleichzeitig entwickelt sich H_2Se; durch konz. HCl Braunfärbung; l. in konz. HNO_3 ohne Entw. von H_2Se; durch Königswasser sofortige Zers. — *Verb. $3Ag_2Se \cdot 2Fe_3Se_4$* (?) entstand, als Ag, Fe u. Se (dieses im Überschuß) im Verhältnis der Verb. $Ag[FeSe_2]$ geschmolzen wurden. — *Kobaltselenid*, Co_5Se_6, aus Co, Se u. K_2CO_3 bei 1250°, silberglänzende Blättchen. — *Verb. Ni_5Se_6* $= 3NiSe \cdot Ni_2Se_2$, B. analog vorigem. Verss. zur Darst. analoger Verbb. aus metall. *Mn*, Se oder S u. KCN oder K_2CO_3 ergaben keine eindeutigen Resultate. Die Schmelze mit Se ergab schwarze, in W. ll. Krystalle, die sich an Luft unter Abscheidung von Se zersetzen. Mit S entstanden stahlblaue Krystalle, l. in W. unter B. von H_2S. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **135**. 289—312. Breslau, Univ.) Haberland.

G. Meijer, *Das System Cuprinitrat-Ammoniumnitrat-Wasser.* Das Gleichgewicht wurde bei 30,5° bestimmt, bei welcher Temp. $Cu(NO_3)_2$ mit 3 Mol. Krystallwasser krystallisiert. Aus der graph. Darst. folgt, daß bei Hinzufügung von festem NH_4NO_3 zur gesätt. Lsg. von $Cu(NO_3)_2$, festes Cuprinitrat in die Lsg. übergeht, was durch komplexe Salzbildung zu erklären ist. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 397—98. Delft.) Horst.

E. Neusser, *Über zweiwertiges Wismut.* Die Existenz eines zweiwertigen *Bi* ist nach seiner Stellung im period. System u. den Bohrschen Ausführungen über seinen Atomaufbau sehr unwahrscheinlich. Die analyt. Unters. eines aus dem bas.

Oxalat durch Glühen hergestellten *Wismutoxydul*, BiO, ergab keine auf die Formel BiO genau stimmenden Werte; da die Substanz weder hygroskop. war, noch CO_2 aufnahm, muß man schließen, daß die dargestellte Verb. aus Metall, Oxyd u. Hydroxyd bestand; bei längerem Liegen an Luft findet neben Aufnahme von O_2 auch B. von $Bi(OH)_3$ statt. Verschiedene Autoren haben aus dem spezif. Gew. auf die Existenz von BiO geschlossen, Vf. weist jedoch nach, daß solchen Schlüssen kein großes Gewicht beigelegt werden kann. Das metall. Bi kann der als BiO angesehenen Verb. schon bei gewöhnlicher Temp. durch Schütteln mit Hg entzogen werden. Schneider (Journ. f. prakt. Ch. **60**. 525 [1898]) hat durch Einw. von H_2S auf BiO eine Verb. erhalten, die er als *BiS* ansah. Vf. konnte jedoch nachweisen, daß weder bei 120° noch bei höherer Temp. eine solche Verb. entsteht. Das angebliche BiS ergab bei der Analyse statt 13,3% nur 2,5% S; die Vermutung, daß das Präparat O-haltig war, wurde bestätigt, indem beim Erhitzen im H_2-Strom reichlich W. gebildet wurde. Besondere Verss. mit Bi, Bi_2O_3 u. $Bi(OH)_3$ ergaben, daß Bi bis 200° nur langsam u. teilweise von H_2S angegriffen wird, bei 280° erfolgt vollständige Umwandlung in Bi_2S_3; das Hydroxyd wird schon bei 140° vollständig in Bi_2S_3 verwandelt, das Oxyd dagegen bei 280° nur ganz unvollständig. Das angebliche BiO verhält sich gegen H_2S bei verschiedenen Tempp. genau so wie ein Gemenge von Bi_2O_3 u. Bi, das etwas $Bi(OH_3)$ enthält. Tanatar (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **27**. 437 [1901]) hat auch aus der beim Lösen von BiO in HCl auftretenden Wärmetönung geschlossen, daß BiO existieren muß; hiergegen ist jedoch einzuwenden, daß die von Tanatar benutzte 2-n. HCl bei Ggw. von Luft auch Bi auflöst, wobei auch Wärme frei wird; ein Vergleich der Energieinhalte von BiO u. einem Metalloxydgemisch ist jedoch nicht angängig. (Ztschr. f anorg. u. allg. Ch. **135**. 313—26. Wien, Techn. Hochsch.) Haberland.

Tomimatu Isihara, *Das Kupfer-Zinn-System.* Da die Abschreckmethode nicht sehr geeignet ist, um komplizierte Phasenänderungen festzustellen, so wurde das Messen des elektr. Widerstandes, das nach S. Konno u. H. Imai bei hohen Tempp. zur Feststellung sehr gut geeignet ist, u. die mkr. Unters. bei der Aufstellung des Gleichgewichtsdiagramms benutzt. Die Löslichkeit des Sn in α-Krystallen wurde zu 11% bei gewöhnlicher Temp. bestimmt. Das $\alpha + \gamma$ Feld (Hoyt, Bauer u. Vollenbruck) war nicht festzustellen. Ebenso ist die Lage u. Gestalt der Felder, die zur β, $\beta + \gamma$ u. γ-Phase gehören, wesentlich verschieden von der von Shepherd, Giolitte, Heycock, Bauer u. Hoyt; eine eutektoide Transformation wurde bei 580° festgestellt. In Übereinstimmung mit früheren Autoren fehlt das Peritektikum von Shepherd bei 540°. Die Soliduslinie der γ-Phase besitzt kein Maximum (Giolitti, Bauer). Der allmähliche Übergang bei 480° bis höchstens 580° im α-Feld von α zu α' wurde mittels Lauediagramm verfolgt u. zeigte keine Änderung, so daß man es mit einem der A_3-Transformation im Fe ähnlichen Vorgang zu tun hat. Theoret. müßte ein $\beta + \eta$-Feld gerade unterhalb der eutektoiden Temp. von 580° sein, experimentell konnten diese beiden Horizontalen nicht voneinander getrennt werden. Die Lauediagramme der Transformation bei 180° im ε-Feld zeigen ebenfalls keine Veränderungen. (Metal Ind. [London] **24**. 253—54.) Wilke.

Julius Meyer und Robert Backa, *Zur Kenntnis des dreiwertigen Vanadins.* I. Zur Prüfung der Frage, ob komplexe Verbb. des dreiwertigen *Vanadins* mit denen anderer 3-wertiger Verbb. übereinstimmen, wurden zunächst *Hexamminsalze* des V^{III} dargestellt, wobei sich ergab, daß sie ihren Eigenschaften nach den entsprechenden Fe u. Al-Verbb. näher stehen, als denen des Cr u. Co. — Darst. von *Vanadintetrachlorid*, VCl_4, durch Überleiten von $SOCl_2$, S_2Cl_2, SO_2Cl_2 oder $COCl_2$ (dargestellt aus $ClCOOCCl_3$) über auf 600—700° erhitztes V. Die Rkk. verlaufen nach den Gleichungen: $2SOCl_2 + V = VCl_4 + SO_2 + S$; $2S_2Cl_2 + V = VCl_4 + 4S$;

$2SO_2Cl_2 + V = VCl_4 + 2SO_2$ u. $2COCl_2 + V = VCl_4 + 2CO$; bei dieser letzten Rk. findet infolge katalyt. Einw. des V auf CO dessen Spaltung statt nach: $2CO = CO_2 + C$. Bequem läßt sich VCl_4 auch darstellen durch Überleiten von Cl_2 über auf Rotglut erhitztes Ferrovanadin; die Trennung von dem hierbei gleichzeitig gebildeten $FeCl_3$ gelingt durch fraktionierte Dest., wobei das leichter flüchtige $FeCl_3$ durch Glaswolle zurückgehalten wird. Je höher der %-Gehalt an V in der Legierung ist, um so besser gelingt die Darst. des VCl_4. Die analoge Legierung eignet sich auch gut zur Darst. von *Wolframhexachlorid*, WCl_6, wobei zweckmäßig anfangs nur gelinde erhitzt wird, damit $FeCl_3$ fortgeht. Das so hergestellte WCl_6 bildet braunviolette metall. glänzende Krystalle, l. in wenig CS_2 mit dunkelbrauner Farbe, durch mehr CS_2 braunrot u. schließlich gelb werdend. Lsg. in Bzl. schwarzviolett, Verb. beim Verd. ebenso wie bei CS_2. Die Lsgg. wie auch die feste Verb. sind gegen Luft u. Feuchtigkeit sehr unbeständig, dieses Verh. scheint durch Spuren $FeCl_3$ bedingt zu sein. — *Vanadintrichlorid*, VCl_3, durch Erhitzen von VCl_4 (Ölbad, 140—150°) in indifferentem Gasstrom oder durch Einw. von trockenem HCl-Gas auf fein gepulvertes Al-haltiges V bei 300—400°. Einw. von HCl-Gas auf Ferrovanadin führt zu *Vanadochlorid*, VCl_2, hellgrüne M., l. in W. mit violetter Farbe. — *Vanadintribromid*, VBr_3, aus metall. V + Br, schwarzgrüne M., die an Luft Br abgibt u. zu dunkler Fl. wird, l. in W. mit grüner Farbe; unter Luftausschluß hergestellte wss. Lsg. von VBr_3 gibt beim Eindampfen *Hexaquovanadintribromid*, $[V(H_2O)_6]Br_3$. — VBr_3 bildet sich auch beim Überleiten von Br-Dämpfen über dunkelrotglühendes Ferrovanadin. — Die entsprechende J-Verb. konnten Vff. nicht erhalten. — *Hexamminvanadintrichlorid*, $[V(NH_3)_6]Cl_3$, aus VCl_3 + fl. NH_3, rötlichbraunes Prod., das mit NaOH NH_3 abgibt; durch W. findet Hydrolyse statt zu $V(OH)_3$, NH_3 u. NH_4Cl, beim Stehen an Luft Zers. nach: $[V(NH_3)_6]Cl_3 + O + 2H_2O = NH_4VO_3 + 3NH_4Cl + 2NH_3$, an feuchter Luft Grünfärbung unter B. von $[V(H_2O)_6]Cl_3$. Die Hexamminverb. ist unl. in k. W., A. u. Ä.; in h. W. Hydrolyse u. Autoxydation, beim Kp. entweicht NH_3, l. in verd. HCl mit grüner Farbe, nach kurzer Zeit in blau übergehend; Eindampfen mit konz. HNO_3 gibt dunkelrotes *Hexamminvanadinnitrat*, $[V(NH_3)_6](NO_3)_3$. — *Hexamminvanadintribromid*, $[V(NH_3)_6]Br_3$, hellbraun, Verh. wie voriges. — Die Darst. von V wurde versucht, durch Erhitzen von V_2O_5 mit Si u. CaF_2, das erhaltene Prod. war das *Silicid*, VSi_2, das zur Gewinnung von VCl_4 wegen des dabei gleichzeitig entstehenden $SiCl_4$ nicht verwendbar war. Metall. V wurde am besten erhalten aus 100 g V_2O_5 + 20 g CaF_2 + 50 bis 60 g Al. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 177—93. Breslau, Univ.) Haberland.

Maurice Lachartre, *Beitrag zur Kenntnis der Ammonvanadate.* Das Ausgangsprod., V_2O_5, wurde durch eine unvollständige Neutralisation mit NH_3 (beim Überschuß von NH_3 bildet sich ein komplexes Vanadat von Pb u. NH_4) u. Umkrystallisieren aus NH_4Cl-haltigen Lsgg. von W u. Pb gereinigt, das entstandene Ammonvanadat bei 300° zers. u. die gebliebene Vanadinsäure wieder mit NH_3 neutralisiert. Es ergibt sich NH_4VO_3, D. 2,326 ± 0,008, Löslichkeit in 100 g W.: 15° 0,518 ± 0,013 g, 32° 1,04 g, 50° 1,61, 70° 3,6, 96° 6,5 g. Die drei letzten Messungen sind nur recht ungenau, weil das Salz NH_3 verliert. Es ist unl. in PAe. u. CCl_4, swl. in 90% A., in CH_3OH, Ä., Aceton, Chlf. u. CS_2. Bei Erhitzung des trockenen Salzes im Vakuum verwandelt es sich zwischen 135 u. 210° in $(NH_4)_2O(V_2O_5)_3$, bei stärkerer Erhitzung wird unter Abgabe von N_2 zu niederen Oxydationsstufen des V reduziert. Eine Erwärmung der gesätt. wss. Lsg. führt zu Bi- u. Trivanadaten. Dieselben Verbb. entstehen bei Einw. von Eg. auf w. gesätt. Lsgg. des NH_4VO_3: überschreitet die Konz. des Eg. in der Lsg. nicht 3—4%, so wird nur das l. *Bivanadat* erhalten, bei Konzz. von 10—20% schlägt sich das Trivanadat nieder, das bei noch größeren Säurekonzz. sich wieder auflöst. Das aus der Eg.-haltigen Lsg. mit A. gefällte Bivanadat hat die Zus.

7,51% NH_3, 77,96% V_2O_5 u. verliert 7,80% im Vakuum über H_2SO_4, seine Formel ist somit $(NH_4)_2O(V_2O_5)_2 \cdot 3H_2O$; bei Trocknung gibt es $2H_2O$ ab. Seine Löslichkeit in W. bei ca. 16°: 28 g in 100 g Lsg. Der von Eg. gefällte Nd. enthält 5,24% NH_3, 85,77% V_2O_5 u. verliert im Vakuum über H_2SO_4 5,86%, stellt also das $(NH_4)_2O(V_2O_5)_3 \cdot 2H_2O$ dar. Beim Kochen der Bivanadatlsgg. scheidet sich das wasserfreie $(NH_4)_2O(V_2O_5)_3$ ab, gelb, D. 3,029 ± 0,012. Das mit Eg. gefällte Salz ist mit u. ohne W. rot, seine D. ist 2,594 ± 0,01 bezw. 2,163 ± 0,09. — HNO_3 (2—3 Moll. auf 1 Mol. NH_4VO_3) u. H_2SO_4 (1—2 Moll. auf 1 Mol. NH_4VO_3) bewirken die B. eines roten oder rotbraunen Nd. aus NH_4VO_3-Lsgg., der 2—3% NH_3 enthält u. in dem Vf. eine feste Lsg. der V_2O_5 in einem Ammonvanadat vermutet. Bei Einw. von HCl entstehen rote Ndd., die wechselnde Mengen NH_3 u. Cl enthalten; die Ggw. von grünlichen Körnchen bezeugt eine teilweise Red. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 321—32. Paris, Fac. de Pharmacie.) Bikerman.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

P. B. Butler und **G. V. B. Levings**, *Tripoli*. Es ist eine weiche, zerreibliche, poröse, doppelbrechende SiO_2-Abart vom Chalcedon mit etwa 98% SiO_2 u. wird nur in der Umgebung von Seneca, Missouri, gefunden. Das V., die Eigenschaften, Geschichte, Verarbeitung u. Anwendung werden beschrieben. (Metal Ind. [New York] **22**. 10—14. American Tripoli Co.) Wilke.

H. Ungemach, *Über die Kalilagerstätte von Dallol (Abessinien)*. (Bull. Soc. franç. Minéral. **47**. 12—32.) Enszlin.

L. L. Steele, *Bemerkungen über zwei fossile Kohlenharze*. Probe A stammt aus Coalmont, Britisch Columbia. Erbsengroße Stücke mit grünlicher Fluorescenz in bituminöser Kohle. Härte 2,5, D. 1,015. Zus.: C 81,93; H 10,00; O 7,74; Asche 0,33. Keinen S, N u. Halogen. F. 390°. Nach 2 Stdn. Extraktion hatte das Harz mit A. 1,4%, mit Bzl. 1,5% seines Gewichts verloren. — Probe B aus der Black Hawk Mine Hiawatha, Utah, ist lederfarben. D. 1,03, Härte 2,5. Zus.: C 82,62; H 10,14; O 6,81; Asche 0,43; ebenfalls ohne S, N u. Halogen. F. zwischen 195 u. 210°. Fast vollkommen l. in k. u. h. Bzl., Chlf. u. Terpentin; unl. in k. u. h. A., Methylalkohol u. Aceton. Durch A. aus Bzl. Lsg. amorph ausfällbar. AZ. durch Titration mit alkoh. Kali in Bzl.-Lsg. 7,1. VZ. in Bzl.-Lsg. mit alkoh. Kali 9,1. (Amer. Journ. Science, Silliman [5] **7**. 389—92.) Enszlin.

C. Porlezza und **A. Donati**, *Anwendungen der spektrographischen Analysen bei der Untersuchung der seltenen Elemente in italienischen Materialien*. (Vgl. Porlezza, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. I. 193; C. **1924**. I. 2763.) Durch Unterss. der in den einzelnen analyt. Gruppen erhaltenen Ndd. u. des unl., von Si befreiten Rückstandes u. der durch weitere Fraktionierung erhaltenen Ndd. u. Rückstände im Spektralbereich zwischen 4800 u. 3850 Å. haben Vff. folgende, durch die gewöhnliche Analyse nicht festgestellte Elemente gefunden: 1. im Tuff von Fiuggi: Co, Ni, Pb, Cr, Sr, Zr, Y, Yt, Ce, La, Sc, Nd; 2. in der Erde von Capri: Pb, Cu, Fe, Ti, Al, Zr, Si, Y, Yt, Ce, La, Nd, Co, Mn, V, Cr, Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na, Li; 3. im Granit von Castel d'Oria: Mn, Sr, Ti, Ca, Ba, Fe, V, Cr, K, Al, Y, Yt, Sc; 4. in Lavaproben des Stromboli: Mn, Sr, Ti, Ca, Fe, Ba, K, Al, Pb, Mg, V, Cr, Co, Ni, Sc, Yb (Y). (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. I. 232—37.) Dehn.

G. Ponte, *Die magmatischen Gase der Lava des Ätna, aufgefangen mittels der Inhalationsmethode*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **31**. I. 387; C. **1924**. I. 41.) Mit dem bereits beschriebenen App. hat Vf. die in fl. Ätnalava von der Maximaltemp. von 940° enthaltenen Gase durch Inhalieren mit trockenem u. feuchtem N_2 untersucht u. gefunden, daß bei Anw. von feuchtem N_2 der Gas-

gehalt, namentlich der des H_2, bedeutend größer ist; daraus folgt, daß die aus der Lava entströmenden Gase vorwiegend exogener Natur sind, u. daß die Lava auf die atmosphär. Agentien reduzierend wirkt; überein stimmt damit das häufige V. von Sulfiden, Carbiden, Siliciden, Nitriden, Phosphiden usw. in den Eruptivgesteinen. — Aufgefangen hat Vf. mit trockenem N_2: 1,61% CO_2, 0,12% CO, 0,43% H_2, 0,14% SO_2, 0,08% CH_4 neben 97,62% N_2; mit feuchtem N_2: 2,14% CO_2, 0,16% CO, 2,13% H_2, 0,23% SO_2, 0,16% CH_4 u. 95,18% N_2. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. I. 237—41.) DEHN.

D. Organische Chemie.

Walther Dilthey, *Die „chinoide Bindung"*. Nach Darlegung der Schwierigkeiten, die chinoide Formulierung der verschiedenartigen Farbsalze mit sich bringt, weist Vf. darauf hin, daß er schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 261; C. **1920**. I. 738) für eine den Wernerschen Anschauungen entsprechende koordinative Formulierung eingetreten ist. Die Formulierung des *Chinons* selbst ist jetzt nur ein Spezialfall, nicht aber das Vorbild für die Konst. einer farbigen Verb.; Chinon als Radikal des Hydrochinons aufzufassen, geht nicht an, da seine chem. Eigenschaften von denen eines freien Radikals doch weit differieren. Auf Grund der Kosselschen Anschauungen muß man für homöopolare farbige Verbb. die chinoide, für heteropolare Farbsalze jedoch die ionoide Formel anwenden. (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 313—14. Bonn.) HABERLAND.

A. Angeli, *Über die Reaktionen einiger aromatischer und aliphatischer Derivate.* An zahlreichen der Literatur entnommenen Beispielen, die teilweise experimentell nachgeprüft wurden, weist Vf. nach, daß im chem. Verh. eine weitgehende Analogie zwischen zwei direkt verbundenen Gruppen A—B u. zwischen zwei am Bzl.-Kern in o- oder p-Stellung befindlichen Gruppen $A—C_6H_4—B$ besteht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. I. 109—16. Florenz, Ist. di Studi Sup.) KIELHÖFER.

W. Lommel und **R. Engelhardt**, *Silber als Katalysator für die Absorption von Äthylen durch Schwefelsäure.* Vff. haben unabhängig von GLUUD u. SCHNEIDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 254; C. **1924**. I. 1351 u. Ber. Ges. f. Kohlentechn. **1923**. 210; C. **1924**. I. 1764) die beschleunigende Wrkg. des Ag_2SO_4 auf die Rk. zwischen C_2H_4 u. H_2SO_4 aufgefunden (vgl. E. P. 185757; C. **1923**. IV. 657). In 1. Phase lagert sich — schon bei Zimmertemp. — C_2H_4 an das Silbersalz an, in 2. Phase bildet sich $C_2H_5HSO_4$, befriedigend erst bei ca. 40°. Die Anlagerungsprodd. entstehen auch in wss. Lsg. ohne H_2SO_4. $AgNO_3$-Lsg. absorbiert ca. $^1/_4$ Mol. C_2H_4. Durch Zusatz von Säure wird die Tension des C_2H_4 herabgedrückt; Ag_2SO_4 in 3%ig. H_2SO_4 absorbiert 1 Mol. C_2H_4. Besonders wirksam ist H_3PO_4, so daß sich mit ihrer Hilfe C_2H_4 quantitativ bestimmen läßt; die Methode ist der mit Br nach HEMPEL vorzuziehen. — Wie C_2H_4 verhalten sich auch seine Homologen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 848. Farbenfabr. vorm. FR. BAYER & Co., Leverkusen a/Rh.) LINDENB.

H. van de Walle, *Darstellung des asymmetrischen Dichlorbromäthylens.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique **28**. 369; C. **1923**. I. 891) Die Darst. ist aus folgendem Schema ersichtlich:

$$CH_2Cl\cdot CH_2Cl \xrightarrow[(70°)]{15\%ig.\ KOH} CH_2:CHCl \xrightarrow{SbCl_5} CH_2Cl\cdot CHCl_2 \xrightarrow[(N_2,\ 110°)]{15\%ig.\ KOH}$$

$$CH_2:CCl_2 \xrightarrow{Br_2} CH_2Br\cdot CCl_2Br \xrightarrow[(N_2)]{KOH} CCl_2:CHBr.$$

Dichlordibromäthan, $CH_2Br\cdot CCl_2Br$. Kp. 175° (Zers), Kp_{18} 65°, $Kp._{18}$ 70°, F. —66,85°, $D.^0_4$ 2,2998, $D.^{15}_4$ 2,2695, $D.^{30}_4$ 2,1957, $n_{H_\alpha}{}^{15} = 1,55525$, $n_D = 1,55930$, $n_{H_\beta} = 1,56917$; $[MR]_D = 36,547$. Viscosität $\eta_0 = 0,05361$, $\eta_{15} = 0,03755$, $\eta_{30} = 0,02678$ — *as-Dichlorbromäthylen*, $CCl_2:CHBr$. Kp. 107—108°, F. —88,5°, $D.^{15}_4$

1,9053, $n_{H_\alpha}^{15}$ = 1,51447, n_D = 1,52028, $[MR]_D$ = 28,071. — *Dichlortribromäthan*, $CHBr_2 \cdot CCl_2Br$. Aus $CCl_2 : CHBr$ mit Br_2 im Sonnenlicht. Kp. 210° (Zers.), $Kp._{16}$ 106°, F. +16,80°, $D.^{30}_4$ 2,6009, $D.^{15}_4$ 2,6315, $n_{H_\alpha}^{15}$ = 1,60138, n_D = 1,60124, n_{H_β} = 1,62095, $[MR]_D^{15}$ = 44,079. Viscosität η_{15} = 0,13457, η_{30} = 0,08385. — Es wurde die Schmelzpunktskurve der beiden isomeren *Dichlortribromäthane*, $CHBr_2 \cdot CCl_2Br$ u. $CHClBr \cdot CClBr_2$ bestimmt; das Temperaturminimum liegt bei 4,20° (80 bis 100% $CHClBr \cdot CClBr_2$). (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 10. 94—108. Brüssel, Univ.) NITSCHE.

H. Gault, Frédéric A. Hessel und Yervante Altchidjian, *Über die pyrogene Dissoziation acyclischer Kohlenwasserstoffe.* Zur genaueren Feststellung des Verh. der KW-stoffe beim Crackprozeß sollen einzelne KW-stoffe in ihrem Verh. bei höheren Tempp. untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurde zunächst dargestellt *Hexadecen*, aus Cetylpalmitat durch Dest. bei 330—335 mm, u. hieraus durch Hydrierung in äth. Lsg. (Ni-Katalysator, 25 kg Druck) *Hexadecan.* (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1562—65.) HABERLAND.

Lespieau, *Darstellung von Kohlenwasserstoffen mit zweimaliger Acetylenbindung.* Behandelt man *Pentamethylenbromid* in Ä. mit Mg, gibt dann zur entstandenen Di-Mg-Verb. *Propylendibromid* zu, läßt 10 Stdn. stehen, dest. das Lösungsm. im Vakuum ab, behandelt den Rückstand mit Ä. u. angesäuertem W., so erhält man bei fraktionierter Dest. aus der äth. Lsg. folgende Prodd. außer den Ausgangsverbb.: 1. bei $Kp._{10}$ 60—61° *Bromocten*, $CH_3(CH_2)_5CBr : CH_2$; $D.^{20}$ 1,158, n_D = 1,4715; 2. den *Alkohol* $CH_2 : CBr(CH_2)_5CH_2OH$, $Kp._{11}$ 120—121°, $D.^{21}$ 1,272, n_D = 1,499, *Phenylurethan*, F. 52,5—53,5°; 3. *Verb.* $CH_2 : CBr(CH_2)_7CBr : CH_2$, $D.^{25}$ 1,359, n_D = 1,504; 4. *Verb.* $CH_2 : CBr \cdot (CH_2)_{12} \cdot CBr : CH_2$, F. —5°, $D.^{20}$ 1,221, n_D = 1,497. — Wird Verb. 3 auf dem Wasserbad mit alkoh. KOH behandelt, so entsteht *Undecadiin*, $CH \vdots C(CH_2)_7C \vdots CH$ als nach $CH_3(C_6H_5)_2$ oder nach Orangen riechende Fl., $Kp._{12}$ 82.5—83°, F. —17°, $D.^{21}$ 0,8182, n_D = 1,453, gibt mit ammoniakal. CuCl gelben Nd., mit alkoh. $AgNO_3$ Verb. $C_{11}H_{14}Ag_2 \cdot 2AgNO_3$. — Aus Verb. 4 entsteht bei analoger Behandlung *Hexadecadiin*, $CH \vdots C(CH_2)_{12}C \vdots CH$, $Kp._{12}$ 152—155°, aus h. A. borsäureähnliche Blättchen, F. 44—45°, Verh. gegen Cu- u. Ag-Salzlsg. wie voriges. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1565—67.) HABERLAND.

Jean Emile Goris, *Katalytische Zersetzung von Äthylalkohol bei Gegenwart von Aluminium.* Als Katalysator wurde ein Gemisch von gleichen Teilen Aluminiumhydroxyd u. Bimsstein verwandt, das ca. 1 Stde. bei 300° erhitzt war. Die Rk. verläuft nach folgenden Gleichungen: $C_2H_5 \cdot OH = H_2O + C_2H_4$ (I.) u. $C_2H_5 \cdot OH = C_2H_4O + H_2$ (II.). Bei 326° bilden sich 96,6% C_2H_4 u. 3,4% H_2; mit steigender Temp. verschiebt sich die Zers. nach Rk. II. Bei 520—530° bilden sich bereits 23% H_2. Die Konz. des A. ist ohne Einfluß auf die Zers. Die Geschwindigkeit der Zers. ist abhängig von der Temp.; über 400° ist sie ziemlich konstant. Verss., mit dieser Methode $C_2H_5 \cdot OH$ in Gemischen mit Fll., die bei diesen Tempp. unzers. bleiben, z. B. Bzl. quantitativ zu bestimmen, waren erfolgreich. (Chimie et Industrie 11. 449—52. Univ. Löwen.) MORTENSEN.

M. Taffe, *Tertiärer Trichlorbutylalkohol und einige seiner Ester.* Vf. untersuchte die stöchiometr. Verhältnisse bei der Kondensation von Chlf. mit Aceton in Ggw. von KOH (Villgerodtsche Rk.). Die Rk. verläuft leicht bei 2—3°. Intermediär findet B. von Orthoameisensäure $H \cdot C(OH)_3$ statt; ferner wurde die B. der *Verb.*, $CCl_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CCl_3$, konstatiert; Kp. 171°. Gute Resultate wurden erhalten bei Anwendung der Rk. von BUTLEROW-GRIGNARD zur Synthese des Trichlorbutylalkohols. — *Acetylverb.*, Kp. 190—91. — *Benzoylverb.*, $CCl_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOC_6H_5$, Öl. (Roczniki Farmacji 2. 99—107. Posen, Univ.) SCHÖNFELD.

Paul Nylén, *Beitrag zur Kenntnis der organischen Phosphorverbindungen.*

I. Werden äquivalente Mengen H_3PO_3 u. $CH_2Cl \cdot CO_2H$ in wss. Lsg. auf 100° erhitzt, so erfolgt keine Rk. Auch mit $CH_2Cl \cdot CO_2Na$ ist die Umsetzung noch sehr gering (9%). Erst bei Anwendung von Na_2HPO_3 u. $CH_2Cl \cdot CO_2Na$ beträgt die Umsetzung bis 57% u. ist am höchsten in Ggw. von Bicarbonat. Das Gleichgewicht ist nach längstens 5 Stdn. eingetreten. Dabei wird das Phosphit teilweise in eine 5-wertige, mit J nicht oxydierbare Form übergeführt, die — abweichend von H_3PO_4 — von Magnesiamischung nicht gefällt wird. Das Rk.-Prod. zu isolieren war nicht möglich, da sowohl in saurer wie alkal. Lsg. Hydrolyse zu $CH_2(OH) \cdot CO_2H$ u. H_3PO_3 eintritt. Ebensowenig führte Oxydation der überschüssigen H_3PO_3 zu H_3PO_4, Ausfällung letzterer, Abscheidung eines Ferrisalzes (schmutzig gelbe Flocken von wechselnder Zus.) u. vorsichtige Zers. desselben zum Ziel. Die Rk. kann also nicht nach I. erfolgt sein, da die danach zu erwartende Phosphonessigsäure eine stabile Verb. ist (vgl. unten). Es muß vielmehr nach II. ein sehr leicht verseifbarer

$$\text{I. } CO_2Na \cdot CH_2Cl + H \cdot PO(ONa)_2 = HCl + CO_2Na \cdot CH_2 \cdot PO(ONa)_2$$

$$\text{II. } CO_2Na \cdot CH_2Cl + NaO \cdot PO(H)(ONa) = NaCl + CO_2Na \cdot CH_2 \cdot O \cdot PO(H)(ONa)$$

Phosphorigsäureester, *Glykolsäurephosphit*, entstanden sein, wobei angenommen wird, daß die H_3PO_3 in der Aldolform reagiert. — $CH_2(OH) \cdot CO_2H$ u. H_3PO_3 wirken weder für sich noch mit konz. H_2SO_4 bei 125° aufeinander ein. — Äquivalente Mengen CH_3J u. Na_2HPO_3 geben, 3—5 Stdn. im Rohr auf 95—100° erhitzt, bei einer Umsetzung von ca. 50% einen ebenfalls sehr leicht verseifbaren *Phosphorigsäuremethylester*.

II. Zur Verknüpfung des Radikals $-PO(OH)_2$, vom Vf. als *Phosphon* bezeichnet, mit Fettsäureradikalen ist die schon von ARBUSOW u. DUNIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 46. 295; C. 1914. I. 2156) benutzte Einw. von Halogenfettsäureestern auf Triäthylphosphit wegen umständlicher Darst. des letzteren u. schlechter Ausbeuten im allgemeinen wenig geeignet. Statt des Triäthylphosphits geht man daher besser vom *Diäthylphosphit* bezw. dessen Na-Verb. aus. Die Rkk. verlaufen wie folgt:

$$CO_2R \cdot R_1 \cdot Hlg + Na \cdot PO(OC_2H_5)_2 = NaHlg + CO_2R \cdot R_1 \cdot PO(OC_2H_5)_2$$

Zur Darst. des $HPO(OC_2H_5)_2$ läßt man 1 Mol. PCl_3 in 3 Mol. absol. A. eintropfen (Kältemischung, Rührwerk, CO_2-Strom), saugt aus u. dest. in CO_2-Atm. $Kp._{10}$ 71—71,5° (korr.). Ausbeute 60—70%. — *Na-Diäthylphosphit*, $C_4H_{10}O_3PNa$. Mit Na in absol. Ä. Gelingt nicht gleichmäßig gut. Nadeln, ll. in W., an der Luft zerfließend, alkal. gegen Methylrot auch nach längerem Kochen. Entfärbt äth. Jodlsg. sofort, verbraucht aber in wss. Lsg. nur Spuren J. — *Phosphonessigsäure-triäthylester*, $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot PO(OC_2H_5)_2$. Zu der Na-Verb. (nicht isoliert) läßt man eine äth. Lsg. von $CH_2Cl \cdot CO_2C_2H_5$ tropfen (Eiskühlung, schließlich Wasserbad). $Kp._9$ 140—141° (ARBUSOW u. DUNIN, l. c.). — *Methyldiäthylester*, $C_7H_{15}O_5P$. Analog mit $CH_2Cl \cdot CO_2CH_3$. $Kp._9$ 131,5—132° (korr.), ll., auch in W. — *Phosphonacetamid-P-diäthylester*, $CONH_2 \cdot CH_2 \cdot PO(OC_2H_5)_2$. Aus dem Triäthylester mit 12 Mol. konz. NH_3. Nach 10-tägigem Stehen eindampfen. Nadeln aus Bzl., F. 79—80° (korr.), ll. — *Phosphonessigsäure-P-monoäthylester*, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot PO(OH)(OC_2H_5)$. Aus dem Triäthyl- oder Methyldiäthylester mit sd. NaOH oder HCl. Sirupös. $C_4H_7O_5PNa_2$, fettige Blättchen. $C_4H_7O_5PAg_2$, Nadeln aus W. — *Phosphonessigsäure-C-monoäthylester*, $CO_2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$. Aus der Phosphonessigsäure (vgl. unten) mit sd. 5%ig. alkoh. HCl. Schwach rosafarbige, viscose Fl., ll. in W., A., Ä., unl. in Bzl. $C_4H_7O_5PAg_2$, Nadeln aus W. — *Phosphonessigsäure*, $CO_2H \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$. Aus dem Triäthylester mit 1%ig. HCl (5 Stdn. Wasserbad, dann 2 Stdn. im Rohr bei 140 bis 160°) u. Eindampfen. Aus Eg. oder durch Verdunsten der wss. Lsg. (glasklare Prismen), F. 142—143°, ll. außer in Ä., Bzl., Chlf., etwas hygroskop., 3-bas. gegen Thymolphthalein, sehr stabil, besonders gegen Red. — Salze: Die Alkalisalze krystallisieren gut u. sind ll. $(C_2H_2O_5P)_2Ca_3 + H_2O$, Rhomben. $(C_2H_2O_5P)_2Ba_3 + H_2O$,

ebenso. $C_2H_3O_5PCu + 2H_2O$, aus der Säure mit CuO, blaue Krystalle aus W. $(C_2H_3O_5P)_2Cu_3 + 8H_2O$, aus dem Tri-Na-Salz mit $CuSO_4$, blaue mkr. Würfel. $(C_2H_3O_5P)_2Mn_3 + 6H_2O$, aus dem Di-Na-Salz mit $MnSO_4$ in h. Lsg., Rhomben, wl. in W. $(C_2H_3O_5P)_2Zn_3 + H_2O$, mkr. Würfel. $(C_2H_3O_5P)_2Pb_3$, aus dem Di-Na-Salz mit Pb-Acetat in sd. Lsg., amorph. $C_2H_3O_5PAg_3$, aus dem Di-Na-Salz mit $AgNO_3$, krystallin. $C_2H_3O_5PAg_2$, aus der Säure mit Ag_2O, Tafeln, ll. in W. — *Phosphonessigsäuretrichlorid*, $C_2H_3O_2Cl_3P$. Nur mit PCl_5 erhältlich. Farblose, sich schnell bräunende Fl., Kp_8 102—103°, $Kp._2$ 79—80°, schwerer als W. — *Trianilid*, $C_{20}H_{22}O_2N_3P$. Nadeln aus A., F. 191,5—192,5° (korr.). — *Tri-p-toluidid*, $C_{23}H_{28}O_2N_3P$. F. 190—192° (korr.) — *Phosphonessigsäure-C-hydrazid* bildet sich beim Kochen des Triäthylesters mit N_2H_4, H_2O u. Eintrocknen über H_2SO_4 als krystallin. M., ll. in W., A., unl. in Ä., Bzl. Enthält N_2H_4 in Salzform u. konnte nicht rein erhalten werden. Wird es mit Aceton gekocht u. verdampft, so bleibt die *Verb.* $(CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot PO(OH)_2$ zurück. Nadeln aus W. + A., F. 185—186°, ll. in W., unl. in A., einbas. gegen Methylrot.

Phosphonameisensäuretriäthylester, $CO_2C_2H_5\cdot PO(OC_2H_5)_2$. Aus Triäthylphosphit oder Na-Diäthylphosphit u. $ClCO_2C_2H_5$. Kp_8 122,5—123° (korr.). Wird von sd. W. oder verd. Säuren quantitativ in H_2PO_3 u. CO_2 gespalten. Auch sd. NaOH spaltet, falls die Lsg. an Ester nicht stärker als etwa 0,4-molar ist, quantitativ CO_2 ab, jedoch wird immer erheblich weniger als die äquivalente Menge H_2PO_3 gefunden, von der ein Teil in eine noch unbekannte 5-wertige Form übergegangen ist. Vf. vermutet die B. eines Phosphorsäuremonoesters. — Wird der Ester in 0,5-molarer oder stärkerer Lsg. verseift, so fällt beim Erkalten *phosphonameisensaures Na*, $CO_2Na\cdot PO(ONa)_2$, aus. Rhomben oder Prismen aus W., mit wechselnden Mengen H_2O. In alkal. Lsg. ziemlich beständig, neutral gegen Thymolphthalein, alkal. gegen Phenolphthalein. — Die folgenden Salze bilden sich aus dem Na-Salz durch doppelte Umsetzung. $(CO_5P)_2Zn_3 + 12H_2O$, mkr. Nadeln. $(CO_5P)_2Mn_3 + 12H_2O$, rosafarbige Würfel. $(CO_5P)_2Cu_3 + 8H_2O$, Würfel. $(CO_5P)_2Pb_3$, krystallin. CO_5PAg_2, mkr. Nadeln. — *Phosphonformamid-P-diäthylester*, $CONH_2\cdot PO(OC_2H_5)_2$. Aus dem Ester mit alkoh. NH_3 (Zimmertemp., 2 Wochen). Nadeln aus Bzl., F. 134—135° (korr.), meist l. — *α-Phosphonpropionsäure*, $CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot PO(OH)_2$. Der *Triäthylester* ($Kp._{10,5}$ 130,5—132,5°) entsteht in schlechter Ausbeute aus α-Brompropionsäureester u. Triäthylphosphit. Wird derselbe mit W. auf 140 bis 150° erhitzt, die teilweise gebildete H_3PO_3 mit H_2O_2 (+ wenig KJ) oxydiert u. die H_3PO_4 ausgefällt, so erhält man mit Pb-Acetat das Salz $(C_3H_4O_5P)_2Pb_3 + 1,5H_2O$, aus dem mit H_2S die Säure isoliert wird. Hygroskop. M., F. 75—95°, ll. außer in Ä., Bzl. $C_3H_4O_5PAg_3$, krystallin. — Aus Na-Diäthylphosphit wurden weiter erhalten: Mit CH_3COCl eine Fl. von $Kp._8$ 181—182° (P-Gehalt 18,9%). Mit Chloraceton eine Fl. von $Kp._9$ 110—111° (P-Gehalt 15,2%). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1023—38. Upsala, Univ.) Lindenbaum.

C. Neuberg und **E. Reinfurth**, *Über die Beziehungen der Hexosemonophosphorsäure zur Hexosediphosphorsäure.* Das von den Vff. dargestellte *Phenylhydrazinsalz des Hexosephosphorsäureosazons*, $C_{24}H_{31}O_7N_6P$, goldgelbe Nädelchen, F. 151—152°, $[\alpha]_D^{17}$ sofort nach dem Lösen in Pyridin-A.-Gemisch —50,55°, nach 1 Stde. —36,20°, welches aus der aus dem Ca- oder Ba-Salz freigemachten Hexosemonophosphorsäure u. Phenylhydrazin erhalten wurde, ist identisch mit dem nach Harden u. Young (Biochem. Ztschr. **32**. 173; C. **1911**. II. 356) dargestellten Phenylhydrazinsalz des Osazons aus Hexosediphosphorsäure. Hieraus schließen Vff., daß bei der gemäßigten Hydrolyse der Hexosediphosphorsäure (ebenso wie bei der Osazonbildung) die α-ständige Phosphorsäuregruppe abgespalten wird. (Biochem. Ztschr. **146**. 589—93. Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. exp. Ther. u. Biochemie.) A. R. F. Hesse.

N. I. Wigren, *Über einige Verbindungen der Diäthylarsinreihe.* Vf. stellte aus *Monoäthylarsindijodid* über *Diäthylarsinjodid Bisdiäthylarsinoxyd* dar. Die Monojodverb. gibt bei Oxydation mit HNO_3 das *Nitrat der Diäthylarsinsäure.* Diese Säure ist verschieden von einer früher von KLASON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47.** 2634; C. **1914.** II 1247) beschriebenen Diäthylarsinsäure, die dieser Autor durch Einleiten des von Arsenpilzen (Penicillium brevicaule) entwickelten Gases in konz. HNO_3 erhalten hat. — Durch Überleiten von $(C_2H_5)_2AsH$ über eine salzsaure $HgCl_2$-Lsg. entsteht *Verb.* $(C_2H_5)_2AsCl, 2HgCl$, die ihrer Zus. nach ebenfalls anders ist, als eine analog aus dem von Pilzen entwickelten Gas dargestellte Verb. Wird Bisdiäthylarsinoxyd mit der $HgCl_2$-Lsg. behandelt, so findet keine Einw. statt. Aus diesen Ergebnissen folgt, daß das von den Pilzen entwickelte Gas weder Diäthylarsin, wie BIGINELLI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **9.** II. 210. 242 [1900]), noch Bisdiäthylarsinoxyd, wie KLASON (l. c.) angenommen hat, sein kann.

Versuche. *Diäthylarsinjodid*, $C_4H_{10}AsJ$, aus $C_2H_5AsJ_2$ + KOH in wss.-alkoh. Lsg. durch mehrstd. Kochen mit C_2H_5J wird zunächst Verb. $(C_2H_5)_2AsO_2K$ dargestellt, nach Ansäuern mit HCl u. Einleiten von SO_2 in das Reaktionsgemisch unter allmählichem Zufügen von konz. HCl oben genannte Verb.; ölige, hellgelbe Fl., l. in organ. Mitteln, von durchdringendem Geruch, Schleimhäute der Augen u. Nase heftig reizend, Kp_{10} 70—71°. — *Bisdiäthylarsinoxyd*, $C_8H_{20}As_2O$, aus vorigem durch Schütteln mit KOH, stark lichtbrechende Fl. von stark reizendem Geruch, Kp_{10} 97—98°, wird an Luft oxydiert zu Diäthylarsinsäure. — *Diäthylarsin*, $C_4H_{11}As$, aus Diäthylarsinjodid + HCl (App. vgl. Original), farblose Fl. von knoblauchartigem Geruch, Kp_{760} 105°, entzündet sich nicht von selbst an Luft. — *Verb.* $C_4H_{11}AsHg_2Cl_3$ = $(C_2H_5)_2AsCl, 2HgCl$, durch 12-std. Überleiten von $(C_2H_5)_2AsH$ über eine Lsg. von 10 Teilen $HgCl_2$, 20 Teilen HCl in 80 Teilen W., Nadeln, an Luft beständig; durch sd. W. Zers. in Diäthylarsinchlorid; durch KOH u. NH_4OH Dunkelfärbung. — *Diäthylarsinsäure*, $C_4H_{11}AsO_2$, durch Behandeln einer wss. Suspension von $(C_2H_5)_2AsJ$ mit H_2O_2, aus Toluol, danach aus Aceton rhomb. Nadeln, F. 133 bis 134° (korr.), ll. in W. u. A., wl. in As; Ag-Salz, $C_4H_{10}AsO_2Ag$, mkr. Nadeln, die durch Licht u. Wärme zers. werden, ll. in W., wl. in A. — *Nitrat der Diäthylarsinsäure*, $C_4H_{11}AsO_5N$, aus den Diäthylarsinverbb. + HNO_3, aus A. Säulen, F. 71—72°. Basenkonstante $k_b = 3{,}7 \cdot 10^{-13}$, Säurekonstante $k_a = 3{,}0 \cdot 10^{-7}$. (LIEBIGS Ann. **437.** 285—96. Upsala, Univ.) HABERLAND.

Georg Sachs, *Über die Äthylmercaptoquecksilbersalze.* Die *Hg-Verbb. des* C_2H_5SH zeigen bei Umsetzungen in wss. Lsg. ein Verh., das auf die Existenz eines komplexen Radikals C_2H_5SHg— deutet. So wird z. B. das in W. unl. *Hg-Mercaptid* von einer Hg-Acetatlsg. aufgenommen, u. die beim Eindampfen erhaltene Verb. ist *Äthylmercaptoquecksilberacetat*; durch Alkalisalze werden aus der Lsg. Mercaptoquecksilbersalze gefällt. Vf. nimmt an, daß den Salzen die Formel $C_2H_5 \cdot SHgX$ zukommt. Daß nicht nur eine lockere Verb. der beiden Komponenten vorliegt, ergibt sich aus der pyrogenen Zers. des *Äthylmercaptoquecksilberbenzoats*, die hauptsächlich nach I. erfolgt, während Hg-Benzoat (vgl. DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35.** 2870 [1902]) nach II. zerfällt, u. Hg-Mercaptid sich in Hg u. Diäthyldisulfid neben geringen Mengen HgS zersetzt.

$$\text{I.}\quad C_2H_5SHgCO_2C_6H_5 = HgS + C_6H_5CO_2C_2H_5$$

$$\text{II.}\quad Hg(CO_2C_6H_5)_2 = C_6H_4{<}^{CO}_{H_g}{>}O + C_6H_5COOH$$

Versuche. Zur Darst. von reinem, von Mercurosalz freiem *Quecksilberacetat*, $C_4H_6O_4Hg$, ist rasches Umkrystallisieren der käuflichen Ware aus absol. A. zu empfehlen. — *Äthylmercaptoquecksilberacetat*, $C_2H_5SHgCO_2CH_3$ (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54.** 1849; C. **1921.** III. 1348) durch Schütteln einer Hg-Acetatlsg. mit Hg-Mercaptid, nach Eindampfen Krystalle, die aus W. umkrystallisierbar sind;

beim Kp. schäumt die Lsg. stark auf, scheint aber trotzdem eine echte Lsg. zu sein. — *Äthylmercaptoquecksilberchlorid*, aus Lsg. des vorigen + NaCl, aus Xylol umkrystallisierbar. — *Äthylmercaptoquecksilberbromid*, C_2H_5BrSHg, unl. in organ. Mitteln. — *Äthylmercaptoquecksilbernitrat*, $C_2H_5O_3NSHg$, aus der Acetatlsg. mit KNO_3 gefällt, verwandelt es sich beim Stehen unter der Mutterlauge in mkr. Krystalle, gegen 200° Gelbfärbung, unl. in k. W., l. in CH_3COONa-haltigem W. — *Äthylmercaptidquecksilbercarbonat*, $(C_2H_5SHg)_2CO_3 = C_5H_{10}O_3Hg_2S_2$, mkr. Prismen, F. 140°, swl. in organ. Mitteln. — *Äthylmercaptoquecksilberbenzoat*, $C_9H_{10}O_2SHg$, aus h. Bzl. mkr. Stäbchen, F. 130—140°, gegen 160° fest werdend, danach bei 170° Zers. unter Schwärzung. Zers. der Verb. (gemischt mit geringer Menge HgS) in N_2-Atmosphäre bei 150—180° ergab: 5% C_6H_5COOH, 6% $C_6H_5CO_2C_2H_5$, 9% Hg, 35% HgS, 21% *Anhydrid der o-Oxyquecksilberbenzoesäure*, $C_7H_4O_2Hg$, je 5% $C_2H_5 \cdot SC_2H_5$ u. $(C_2H_5S)_2$. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **135**. 273—82.) Haberland.

Georg Sachs, *Über die Oxyäthylmercaptide des Quecksilbers*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach der Gleichung: $C_2H_5SHgCO_2CH_3 + KOH = C_2H_5SHgOH + CH_3COOK$ sollte versucht werden, das den vorstehend beschriebenen Salzen entsprechende *Organoquecksilberhydroxyd* zu isolieren. Es entstand auch bei Zugabe von Alkali zu *$C_2H_5SHgCO_2CH_3$*-Lsg. ein Nd., der jedoch keine analyt. richtigen Werte lieferte u. bei der Reinigung sich zersetzte; beim Arbeiten in verd. Lsg. entstand ein Nd. von *Hg-Mercaptid*, der bei Zugabe von CH_3COOH gel. wurde; Vf. folgert hieraus, daß das vielleicht primär gebildete Hydroxyd unbeständig ist u. sich zum Teil zers. nach: $2C_2H_5SHgOH = Hg(SC_2H_5)_2 + Hg(OH)_2$. Die Menge des Mercaptidnd. nimmt mit steigender Verd. ab. Die abgeschiedene Mercaptidmenge ist geringer als die zur Darst. des Acetats benutzte Menge. Es müssen in der Lsg. daher mindestens 2 Verbb. angenommen werden: $m\,Hg(SC_2H_5)_2 \cdot n\,HgO$ u. $m'\,Hg(SC_2H_5)_2 \cdot n'(HgO)$, worin $m/n > m'/n$, $m' < n'$, u. die nach:

$$a[m\,Hg(SC_2H_5)_2 \cdot n\,HgO] = b[Hg(SC_2H_5)_2] + c[m'\,Hg(SC_2H_5)_2 \cdot n'\,HgO]$$

ineinander übergehen können. Titration der Acetatlsg. mit Lauge ergab, daß die Oxymercaptide schwache Basen sind; ihre B. aus Acetat mit Lauge scheint quantitativ zu verlaufen (Phenolphthalein als Indicator). Daß bei Darst. des Oxymercaptids ein kompliziertes Gemisch, das auch hochkomplexe Verbb. enthalten muß, entsteht, ergibt sich daraus, daß eine alkal. von ausgeschiedenem Mercaptid filtrierte Lsg. mit Hg-Acetat u. überschüssigem Alkali versetzt, erst nach längerem Stehen HgO abscheidet, obwohl eine solche Lsg. 5 HgO auf 1 Hg-Mercaptid enthielt. — Beim Schütteln von Hg-Mercaptid mit HgO in W. wird von beiden Verbb. mehr gel., als ihrer Einzellöslichkeit entspricht, jedoch wird hierbei nicht die beim Alkalisieren von Acetatlsg. erreichte Konz. erhalten; auf Zusatz von NaCl wird die vorher neutrale Lsg. alkal. u. gibt einen Nd.; nimmt man an, daß in der Lsg. das Hydroxyd vorherrscht, so wird der Vorgang dargestellt durch die Gleichung:

$$C_2H_5SHgOH + NaCl = C_2H_5SHgCl + NaOH.$$

(Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **135**. 283—88. Wien, Univ.) Haberland.

A. E. Tschitschibabin, *Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd*. (Journ. f. prakt. Ch. **107**. 129—31. — C. **1923**. III. 1025. **1924**. I. 2605.) Lindenbaum.

A. E. Tschitschibabin, P. A. Moschkin und **L. S. Tjaschelowa**, *Kondensation von Acetaldehyd mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd*. (Journ. f. prakt. Ch. **107**. 132—37. — C. **1923**. III. 1026.) Lindenbaum.

A. E. Tschitschibabin und **M. P. Oparina**, *Die Untersuchung von Reaktionsprodukten, die beim Erwärmen des Paraldehyds mit dem Aldehydammoniak sich bilden*. (Journ. f. prakt. Ch. **107**. 138—44. — C. **1923**. III. 1026.) Lindenbaum.

A. E. Tschitschibabin und **M. P. Oparina**, *Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak*. (Journ. f. prakt. Ch. **107**. 145—54. — C. **1923**. III. 1026.) Lin.

A. E. Tschitschibabin und **M. P. Oparina**, *Über die Synthese des Pyridins aus Aldehyden und Ammoniak.* (Journ. f. prakt. Ch. **107.** 154—58. — C. **1924.** I. 912.) Lindenbaum.

Bourguel, *Über eine zu Acetylenkohlenwasserstoffen führende partielle Dehydratation von Aldehyd und Ketonen.* Durch Einw. von PCl_5 auf gewisse Aldehyde u. Ketone entstehen aus diesen neben verschiedenen chlorierten Verbb. *Acetylene.* Aus $CH_3COC_3H_7$ + PCl_5 werden erhalten: 1. $C_2H_5 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$; 2. $C_2H_5CH : CCl \cdot CH_3$; 3. $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$; 4. $C_2H_5CHCl \cdot CHCl \cdot CH_3$; 5. HCl. Als wahrscheinlichste Erklärung für die B. dieser Prodd. nimmt Vf. an, daß die Enolform des Ketons für die Umsetzungen heranzuziehen ist. Als Hauptrk. würde stattfinden:

$$PCl_5 + C_2H_5CH : C(OH) \cdot CH_3 = POCl_3 + HCl + C_2H_5CH : CCl \cdot CH_3.$$

Gleichzeitig wird das Enol dehydratisiert:

$$PCl_5 + C_2H_5CH : C(OH) \cdot CH_3 = POCl_3 + 2HCl + C_2H_5C \equiv C \cdot CH_3;$$

dieser letztere KW-stoff addiert HCl unter B. von $C_2H_5CCl : CHCH_3$ u. $C_2H_5CH : CCl \cdot CH_3$, das seinerseits durch Addition von HCl übergeht in $C_2H_5CH_2 \cdot CCl_2 \cdot CH_3$ u. $C_2H_5CHCl \cdot CHCl \cdot CH_3$. Daß die doppelte Bindung in β-Stellung sich befinden muß, folgt daraus, daß beim Erhitzen von 3. u. 4. mit Zn + A. *β-Penten* entsteht. Analog diesen Rkk. wurden aus $C_2H_5COC_2H_5$ erhalten: $C_2H_5C \equiv C \cdot C_2H_5$, $C_2H_5 \cdot CCl : C \cdot CH_3$, $C_2H_5 \cdot CCl_2 \cdot C_2H_5$, $C_2H_5 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_2H_5$; aus $C_3H_7COC_3H_7$ entstanden: $C_3H_7 \cdot C \equiv CC_2H_5$, $C_3H_7CCl : CH \cdot C_2H_5$, $C_3H_7 \cdot CCl_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ u. $C_3H_7 \cdot CHCl \cdot CHCl \cdot C_2H_5$; aus *Önanthol* bildeten sich: $C_5H_{11}C \equiv CH$, $C_5H_{11}CH : CHCl$, $C_5H_{11}CH_2 \cdot CCl_3$, $C_5H_{11}CH_2Cl \cdot CH_2Cl$. — Acetophenon u. Propiophenon gaben dagegen keinen Acetylen-KW-stoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178.** 1557 bis 1560.) Haberland.

J. Bielecki und **J. Ciechanowski**, *Beitrag zur Kenntnis der Methode zur Darstellung von Essigsäureanhydrid ohne Mithilfe von Chlor und Phosphor.* Vff. erhielten *Essigsäureanhydrid* durch Überleiten eines Stromes der *Stickoxyde* NO_2 + N_2O_3 *u. O* über frisch geschmolzenes u. gepulvertes *Natriumacetat*, nach der Formel: $2CH_3COONa + 2NO_2 + O = (CH_3CO)_2O + 2NaNO_3$. Die Ausbeute beträgt 50%, wenn das Gasgemisch bei der durch die Rk. selbst hervorgerufenen Temp. bis zum Aufhören der Absorption einwirkt. Sie betrug 60%, als der Gasstrom etwas früher unterbrochen wurde; die Bedingungen sind noch nicht genau festgestellt. Zwecks Erzielung guter Ausbeuten ist eine langsame Dest. des Reaktionsgemisches unterhalb 60 mm unerläßlich. Auch durch Einw. der verflüssigten Stickoxyde auf Na-Acetat entsteht Acetanhydrid. (Roczniki Chemji **2.** 453—66. Warschau, Techn. Hochsch.) Schönfeld.

P. A. Levene und **F. A. Taylor**, *Die Synthese normaler Fettsäuren von der Stearinsäure bis zur Hexacosansäure.* Zur besseren Identifizierung der in der Natur vorkommenden Fettsäuren sollen die neuen Synthesen dienen. Ausgangspunkte waren Kahlbaumsche Öl- u. Erucasäure, die in Form ihrer Ester katalyt. zu *Stearinsäure* bezw. *Docosansäure* reduziert, dann auf dem Wege:

$$R \cdot COOR \rightarrow R \cdot CH_2OH \rightarrow R \cdot CH_2J \rightarrow R \cdot CH_2CN \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow R \cdot CH_2 \cdot COOR$$

schrittweise zu den höheren Säuren bezw. deren Estern aufgebaut wurden. Zur Reinigung der Säuren erwies sich die von Brigl (vgl. Brigl u. Fuchs, Ztschr. f. physiol. Ch. **119.** 280; C. **1922.** III. 243) benutzte Methode mittels Pyridins nützlich. Die Ester wurden je einmal aus A. u. Aceton krystallisiert (bei 0°), dann dest., die mittleren Fraktionen nochmals aus Aceton krystallisiert. Es wurde mehrfach festgestellt, daß FF. von Fettsäuren u. KW-stoffen bei mehrjähriger Aufbewahrung in Präparatengläsern niedriger wurden; durch Umkrystallisieren konnten dann wesentlich wieder die Substanzen des ursprünglichen F. erhalten werden, oft aber auch nur in sehr kleinen Mengen. Wieweit hier die von Brigl (l. c.) angenommene Isomerie auf

Grund verschiedener Orientierung der C-Atome im Krystall in Betracht kommt, wird vorläufig offen gelassen.

Versuchsteil. *Stearinsäure*, $C_{18}H_{36}O_2$, F. 70,5—71,5°. *Methylester*, F. 38,5 bis 39,5°. *Äthylester*, F. 33—34°, $Kp._{0,18}$ 152°. — *n-Nonadecansäure*, $C_{19}H_{38}O_2$, F. 69 bis 70°. *Methylester*, F. 39,5—40,5°. *Äthylester*, F. 37—38°, $Kp._{0,17}$ 166—168°. — *n-Eicosansäure*, $C_{20}H_{40}O_2$, F. 76—77°. *Methylester*, F. 46—47°. *Äthylester*, F. 41,5 bis 42,5°, $Kp._{0,28}$ 177°. — *n-Heneicosansäure*, $C_{21}H_{42}O_2$, F. 75—76°. *Methylester*, F. 48—49°. *Äthylester*, F. 45—46°. — *n-Docosansäure* (*Behensäure*), $C_{22}H_{44}O_2$, F. 81 bis 82°. *Methylester*, F. 53—51°. *Äthylester*, F. 48,5—49,5°, $Kp._{0,20}$ 184—185°. — *n-Tricosansäure*, $C_{23}H_{46}O_2$, F. 80—81°. *Methylester*, F. 55—56°. *Äthylester*, F. 52 bis 53°, $Kp._{0,17}$ 198—199°. — *n-Tetracosansäure*, $C_{24}H_{48}O_2$, F. 85—86°. *Methylester*, F. 59—60°. *Äthylester*, F. 55,5—56,5°, $Kp._{0,14}$ 198—199°. — *n-Pentacosansäure*, $C_{25}H_{50}O_2$, F. 84—85°. *Methylester*, F. 61—62°. *Äthylester*, F. 58—59°, $Kp._{0,50}$ 216—217°. — *n-Hexacosansäure*, F. 88—89°.

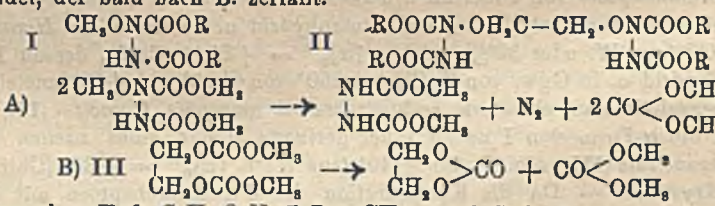
n-Octadecanol, $C_{18}H_{38}O$, F. 58,5—59,5°, $Kp._{0,37}$ 153—154°. *Jodid*, $C_{18}H_{37}J$, F. 34,5—35,5°, $Kp._{0,22}$ 164°. *Cyanid*, $C_{19}H_{37}N$, F. 42,5—43,5°. — *n-Nonadecanol*, $C_{19}H_{40}O$, F. 62—63°, $Kp._{0,32}$ 166—167°. *Jodid*, $C_{19}H_{39}J$, F. 42,5—43,5°, $Kp._{0,22}$ 174 bis 174,5°. *Cyanid*, $C_{20}H_{39}N$, F. 49,5—50,5°. — *n-Eicosanol*, $C_{20}H_{42}O$, F. 65,5 bis 66,5°, $Kp._{0,40}$ 178°. *Jodid*, $C_{20}H_{41}J$, F. 42—43°. *Cyanid*, $C_{21}H_{41}N$, F. 48,5—49,5°, dann nach stärkerer Abkühlung zunächst nur 43,5—44,5°. — *n-Heneicosanol*, $C_{21}H_{44}O$, F. 68—69°. *Jodid*, $C_{21}H_{43}J$, F. 49—50°. *Cyanid*, $C_{22}H_{43}N$, F. 55,5—56,5°, dann nach stärkerer Abkühlung zunächst 51,5—52,5°. — *n-Docosanol*, $C_{22}H_{46}O$, F. 70,5 bis 71,5°, $Kp._{0,32}$ 180°. *Jodid*, $C_{22}H_{45}J$, F. 48,5—49,5°, $Kp._{0,28}$ 198°. *Cyanid*, $C_{23}H_{45}N$, F. 53,5—54,5°, nach stärkerer Abkühlung 51,5—52,5°. — *n-Tricosanol*, $C_{23}H_{48}O$, F. 73,5—74,5°, $Kp._{0,7}$ 191—193°. *Jodid*, $C_{23}H_{47}J$, F. 55—56°, $Kp._{0,45}$ 205°. *Cyanid*, $C_{24}H_{47}N$, F. 61—62° bezw. 55—56°. — *n-Tetracosanol*, $C_{24}H_{50}O$, F. 76,5—77,5°, $Kp._{0,40}$ 210—210,5°. *Jodid*, $C_{24}H_{49}J$, F. 54,5—55,5°, $Kp._{0,35}$ 207—209°. *Cyanid*, $C_{25}H_{49}N$, F. 58—59°. — *n-Pentacosanol*, $C_{25}H_{52}O$, F. 78,5—79,5°, $Kp._{0,38}$ 214—216°. *Jodid*, $C_{25}H_{51}J$, F. 60—61°. *Cyanid*, $C_{26}H_{51}N$, F. 61—62°. (Journ. Biol. Chem. **59**. 905 bis 921. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) SPIEGEL.

Ralph Winton West, *Quantitative Reduktion halogenierter Malonsäurederivate durch Jodwasserstoff.* Teil III. *Eine Studie des Mechanismus der Reaktion.* (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **121**. 2196; C. **1923**. III. 1000.) Versuchsobjekte sind α-bromierte Malondimethylamide $(CH_3NH\cdot CO)_2CXBr$. Ermittelt wird titrimetr. die nach bestimmter Zeit im Thermostaten entstandene Jodmenge; in Tabellen u. Diagrammen wird deren Abhängigkeit von der Zeit u. der Konz. der Bromverb., des KJ u. der Säure dargestellt. Es ergibt sich ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Verb. : CHBr u. denen : CXBr, wo X Halogen oder Alkyl. Beim ersten Typus (*Brommalondimethylamid*) ist die Jodmenge nach gegebener Zeit unabhängig von der Säurekonz.; die Rk. kann daher nicht auf primärer Hydrolyse : CHBr + HOH = : CH_2 + BrOH beruhen. Die Jodmengen (x) nach verschiedenen Zeitintervallen (t), wenn Anfangskonz. (a) der Bromverb. u. Konz. KJ gegeben, stimmen gut auf die Gleichung $dx/dt = k(a - x)$, d. h. $k = 1/t \cdot \log a/a - x$ ist für alle t gleich; also ist die Rk. für die Bromverb. monomolekular. 2 Mol. KJ auf 1 Mol. Bromverb. gibt dieselben Zeitjodwerte wie 2 Mol. Bromverb. auf 1 Mol. KJ. Also ist die Zeitrk. dimolekular zwischen Bromverb. u. HJ. Zeitrk. : CHBr + HJ = : CH_2 + BrJ, gefolgt von momentaner Rk. BrJ + HJ = HBr + J_2. Die Zeitrk. deutet Vf. wie folgt: CO·CHBr $\rightarrow$ C(OH) : CBr $\rightarrow$ CJ(OH)·CHBr $\rightarrow$ C(OH) : CH + BrJ. Solche Enolisierung ist nicht möglich, wenn auch das zweite α-H substituiert; daher ist bei Verbb. des zweiten Typs, : CXBr, die Wrkg. des Br anders. Bei : CBr_2 überlagert sich die Wrkg. des zweiten Br, sobald das erste schnell genug reagiert; klarer ist das Bild, wenn X = Cl (das nicht reagiert) oder

Alkyl. Hier ist die Jodmenge unabhängig von der Konz. KJ (falls diese zur Rk. genügt), dagegen abhängig von der Säurekonz. Die Zeitrk. ist also hydrolyt. nach: : CXBr + HOH = : CXH + BrOH, gefolgt von momentaner Rk. BrOH + 2HJ = H_2O + HBr + J_2. Vf. betrachtet wie GUPTA u. THORPE (Journ. Chem. Soc. London **121**. 1896; C. **1923**. I. 520) als treibenden Faktor die „Tendenz, ein tautomeres H zu bekommen". Diese entspricht der Acidität der entstehenden Verb. : CXH, welche bei den Malonverbb. nur gering ist; daher geben diese den Tausch nur bei starker hydrolyt. Einw. (wss. Säure). Den Einfluß der Säurekonz. u. der Natur von X zeigen Tabellen im Original. — Alkyl verlangsamt die Rk., im Vergleich zu Cl; u. zwar steigend in folgender Reihe: Isobutyl, Methyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Äthyl. In gleicher Reihenfolge steigt die Ausbeute bei Darst. des betreffenden Malonamids aus dem Ester. Eine Erklärung durch Polarität der Alkyle verwirft Vf. u. nimmt sterische Einflüsse an: Je größer der durch die zwei $CO{\cdot}NH{\cdot}CH_3$ u. den α-Substituenten beanspruchte Raumsektor, desto lockerer u. polarer ist das Br gebunden, also desto leichter hydrolysiert es ab; desto schwerer ist auch die Einführung des $\cdot NH{\cdot}CH_3$.

Darst. der Malondimethylamide aus den entsprechenden Malonestern mit 33%ig. Lsg. von Methylamin im Rohr. *Methylmalondimethylamid*, $C_6H_{12}O_2N_2$. Platten aus Bzl. F. 154°. — *Äthylmalondimethylamid*, $C_7H_{14}O_2N_2$, Nädelchen aus Essigester, F. 176°, ll. in A. — *n-Propylmalondimethylamid*, $C_8H_{16}O_2N_2$, Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 171°. — *Isopropylmalondimethylamid*, $C_8H_{16}O_2N_2$, F. 167°. — *n-Butylmalondimethylamid*, $C_9H_{18}O_2N_2$, Nadeln aus Bzl. F. 177°. — *Isobutylmalondimethylamid*, $C_9H_{18}O_2N_2$, Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 163°. — Bromierung der Methylverb. in $CHCl_3$, der übrigen in Eg. — *α-Brom-α-methylmalondimethylamid*, $C_6H_{11}O_2N_2Br$, Nadeln aus Toluol, F. 114°, sll. in A. u. W. — *α-Brom-α-äthylmalondimethylamid*, $C_7H_{13}O_2N_2Br$, Nadeln aus Bzl. F. 136°. — *α-Brom-α, n-propylmalondimethylamid*, $C_8H_{15}O_2N_2Br$, F. 106°. — *α-Brom-α-isopropylmalondimethylamid*, $C_8H_{15}O_2N_2Br$, F. 101°. — *α-Brom-α,n-butylmalondimethylamid*, $C_9H_{17}O_2N_2Br$, F. 89°. — *α-Brom-α-isobutylmalondimethylamid*, $C_9H_{17}O_2N_2Br$, F. 111°, alle Nadeln aus Lg. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 710—21. London, Imp. Coll.) ARNDT.

Otto Diels und **Carl Wulff**, *Über die Addition ein- und mehrwertiger Alkohole und Thioalkohole an Azodicarbonsäureester.* Die orange gefärbten *Azoester* bilden mit genannten Alkoholen farblose Additionsprodd., in denen das Verhältnis Ester : Alkohol wie 1 : 1, oder, wie beim Glykol 1 : 2 ist. Ihrem Verh. nach haben die Prodd. aus CH_3OH u. Glykol Konst. I, bezw. II. Die aus einwertigen Alkoholen gebildeten Additionsprodd. zerfallen nach A unter der Einw. von CH_3COOK; die Spaltung des Glykoladditionsprod. durch dasselbe Mittel erfolgt intramolekular, indem sich zunächst neben N_2 u. *Hydrazoester Äthylendikohlensäuredimethylester* (III) bildet, der bald nach B. zerfällt.



Versuche. *Verb.* $C_6H_{10}O_5N_2$ (I, R = CH_3), durch Stehenlassen von Azodicarbonsäuredimethylester in CH_3OH-Lsg., stark lichtbrechendes Öl, D.$^{20}_4$ 1,3024, $n_{H_\alpha}^{20}$ = 1,44475, n_D^{20} = 1,44887, durch w. Säuren u. Alkalien Zers., Zerfall durch CH_3COOR vgl. oben (Gleichung A). — *Verb.* $C_8H_{12}O_5N_2$ aus C_2H_5OH wasserhelles, stark lichtbrechendes, zähes Öl, beim Dest. zerfallend in Hydrazoester, N_2 u. $CO(OCH_3)_2$. — *Verb.* $C_8H_{16}O_5N_2$ aus Isobutylalkohol. — *Verb.* $C_9H_{18}O_5N_2$, aus Amylalkohol; die B.

dieser beiden Verbb. erfordert mehrwöchiges Stehen. — *Verb.* $C_6H_{12}O_4N_2S$, aus C_2H_5SH, D.$^{20}_4$ 1,2537, $n_{H_\alpha}^{20}$ = 1,48330, n_{H_β} = 1,49410, geht beim Behandeln mit konz. HCl über in *Äthyldisulfid* u *Hydrazoester*. — *Verb.* $C_{10}H_{18}O_{10}N_4$ (II, R = CH_3), aus Glykol + Azoester in Ä., D.$^{20}_4$ 1,3296, $n_{H_\alpha}^{20}$ = 1,44918, $n_{H_\beta}^{20}$ = 1,45734, Kp.$_{0,5}$ 125—140°; Behandlung der äth. Lsg. mit CH_3COOR gibt III, $C_6H_{10}O_6$ (Gleichung B), Kp.$_{760}$ 215—220°, dickfl. angenehm riechendes Öl, beim längeren Sieden mit Ä. übergehend in $CO(OCH_3)_2$ u. *Äthylencarbonat*, $C_3H_4O_3$, F. 38—39°. (LIEBIGS Ann. **437**. 309—18. Kiel, Univ.) HABERLAND.

J. K. Dale, *Drei isomere krystallisierte Tetracetylmethyl-d-mannoside.* Bei der üblichen Acetylierung von *Methyl-d-mannosid* mit Acetanhydrid u. Na-Acetat entsteht das *α-Tetracetylmethyl-d-mannosid*, $C_{15}H_{22}O_{10}$, aus verd. A. F. 65° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$ = +48,9° (Chlf.). — *β*-d-Mannosepentacetat liefert in Eg. mit HBr zunächst eine sirupöse *Bromacetylmannose*, die in CH_3OH mittels Ag_2CO_3 in *γ-Tetracetylmethyl-d-mannosid* übergeführt wird. Aus Ä. F. 105° (korr.), $[\alpha]_D^{20}$ = —26,4°. Sie spaltet beim Schütteln mit 0,1-n. NaOH bei 0° nur 3 Acetylgruppen ab. Bei der Dest. mit 20% H_2SO_4 wird auch die 4. abgelöst. In CH_3OH in Ggw. von HCl schlägt die Drehung bald ins positive Gebiet um u. wird bei +10,4° nahezu konstant. Aus dieser Mischung läßt sich ein *β-Tetracetylmethyl-d-mannosid* in geringer Menge isolieren. Aus Ä. F. 162° (korr.). $[\alpha]_D^{20}$ = —47°. Gegen Alkalien verhält es sich normal. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1046—51. Decatur [Ill.]. Bureau of Chem.) OHLE.

G. Mougne, *Ein Verfahren zur Darstellung reiner Galaktose.* 750 g *Lactose* in 4 l W. mit 60 g H_2SO_4 4 Stdn. im Autoklaven bei 105—110° behandelt, mit $CaCO_3$ neutralisiert, nach Verd. auf 7,5 l mit 3% reiner obergäriger Hefe versetzt, Vergärung der Glucose polarimetr. verfolgt, bis im 2 dm-Rohr α = +7,6° (21 Stdn.). Filtriert, zur Trockne verdampft, Rückstand mehrmals aus 75%ig. A. krystallisiert. Ausbeute 48% der Theorie. (Bull. de la soc. de chim. biol. **4**. 206—8. 1922; Ber. ges. Physiol. **24**. 22. 1924. Ref. WREDE.) SPIEGEL.

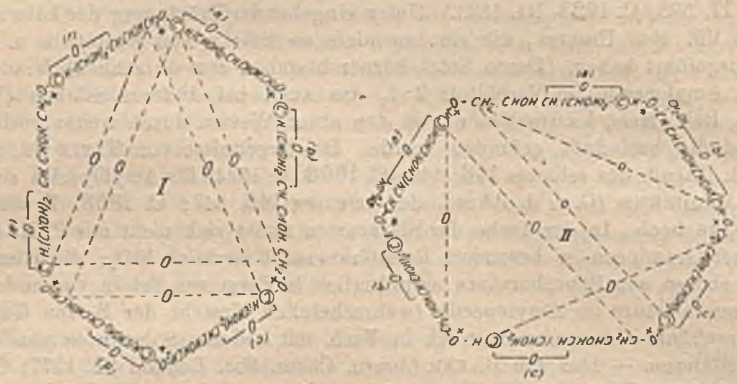
Otto Warburg und **Muneo Yabusoe**, *Über die Oxydation von Fructose in Phosphatlösungen.* Fructose, in neutralem Phosphat gel., ist autoxydabel. Bei der Oxydation bildet sich etwa 1/3 Mol. CO_2 pro Mol. absorbierten Sauerstoffs. *Glucose* wird unter sonst gleichen Bedingungen von O_2 nicht angegriffen, Fructose nach den bisherigen Erfahrungen nur in Phosphatlsgg., nicht aber in Lsgg. anderer Salze. Es handelt sich also um eine spezif. Rk. zwischen Phosphat-Fructose u. O_2. (Biochem. Ztschr. **146**. 380—86.) WOLFF.

C. S. Hudson und **K. P. Monroe**, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe.* IV. *2 isomere krystallisierte Hexaacetate der d-α-Mannoheptose.* (III. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 483; C. **1924**. I. 2101.) Die *d-α-Mannoheptose* von FISCHER u. PASSMORE (Ber. Dtsch Chem. Ges. **23**. 2226 [1890]) liefert bei der Acetylierung mit Acetanhydrid u. Na-Acetat ein *Hexaacetat* (I) vom F. 106° (aus W. oder 50%ig. A.) u. $[\alpha]_D^{20}$ = +24,1° (Chlf.), dessen Drehung in Acetanhydrid u. in Ggw. von $ZnCl_2$ bei 100° von +22° auf +80° ansteigt. Aus dieser Lsg. erhält man ein stark rechtsdrehendes *amorphes Hexacetat* (II), augenscheinlich die α-Form von I neben einer geringen Menge eines *zweiten krystallisierten Hexaacetats* (III) vom F. 139—140° (aus Ä.) u. $[\alpha]_D^{20}$ = —31° (Chlf.); harte prismat. Krystalle. — Da die Konfiguration der d-α-Mannoheptose mit der der Galaktose für die C-Atome 2—5 übereinstimmt, vergleichen Vff. I u. III mit den Pentacetaten der Galaktose. Ist die Mol.-Rotation eines Galaktosepentacetats (IV) = *P*, die des entsprechenden Mannoheptosepentacetats = *Q*, so gibt *Q* — *P* die Drehung des C-Atoms 6 des Mannoheptosederiv. an. Ist nun *P'* die Mol.-Rotation eines Galaktosepentacetats anderer Struktur als IV u. *Q'* die des entsprechenden Mannoheptosederiv., so entspricht wiederum *Q'* — *P'* der Drehung des C-Atoms 6;

d. h. $Q - P = Q' - P'$, vorausgesetzt, daß das Prinzip der additiven Superposition in diesem Falle gilt. Für das 1. Galaktosepentacetat u. I ergibt sich danach: $+8970^0 - (+11100) = -2130$, für das 3. Galaktosepentacetat u. III: $-16400 - (-14300) = -2100$. Vff. folgern daher, daß I die gleiche Ringstruktur besitzt wie das 1. Galaktosepentacetat u. eine andere als III, die wiederum dieselbe ist wie die des 3. Galaktosepentacetats. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 979—83. Waikiki Beach, Honolulu.) OHLE.

Arthur Robert Ling und **Dinshaw Rattonji Nanji**, *Studien über Stärke.* Teil I. *Die Natur der polymerisierten Amylose und des Amylopectins.* (Vgl. Biochemical Journ. **17**. 593; C. **1923**. III. 1623.) Unter eingehender Erörterung der Literatur berichten Vff. über Unterss., die sie besonders an Stärke von Kartoffeln u. Arrowroot ausgeführt haben. Deren Stärkekörner bestehen fast ausschließlich aus Amylose u. Amylopectin im Verhältnis 2:1, das auch bei anderen Stärken (Weizen, Gerste, Reis, Mais) konstant u. nur in den absol. Werten durch weiter vorhandene Bestandteile beeinflußt gefunden wurde. Die Ergebnisse von GATIN-GRUZEWSKA (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 540; C. **1908**. I. 1534) für Amylopectin sind, wie schon MAQUENNE (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 542; C. **1908**. I. 1534) vermutete, zu hoch. In der Asche der Stärkearten findet sich nicht nur P_2O_5, sondern auch bei Gramineen- u. besonders Reisstärke recht merklich SiO_2; die Kieselsäure dürfte ebenso wie Phosphorsäure ursprünglich in Form von Estern vorhanden sein, die Phosphorsäure im Amylopectin (wahrscheinlich Ursache der B. von Gallerten), die Kieselsäure aber wahrscheinlich in Verb. mit anderen Substanzen von Art der Hemicellulosen. — Das von BAKER (Journ. Chem. Soc. London **81**. 1177; C. **1902**. II. 694) durch Einw. der Diastase von ungekeimter Gerste auf l. Stärke erhaltene „*α-Amylodextrin*" wurde als Abkömmling des Amylopectins erkannt, diese Erkenntnis bidet den Ausgangspunkt für neue Trennungsmethoden von polymerisierter Amylose u. Amylopectin. Die Einw. auf dieses wird fast völlig ausgeschaltet, wenn das Ferment mit starkem A. behandelt wird, während die Amylose auch dann in 12 Stdn. vollständig in *Maltose* verwandelt wird. Jenes angebliche Amylodextrin ist kein solches, da es durch Ausziehen mit sd. 80%ig. A. völlig von Reduktionswrkg. befreit werden kann. Es hat vielmehr Ähnlichkeit mit den polymerisierten Amylosen, wird als polymerisierte *α,β*-Hexaamylose betrachtet, der Kürze wegen als *α,β-Hexaamylose* bezeichnet. Es ist als Depolymerisationsprod. des Amylopectins zu betrachten, da die Phosphorsäuregruppen dabei entfernt werden, aber auch in gewisser Beziehung als Verseifungsprod., dieselbe Veränderung erfolgt auch in gewissem Umfange bei Einw. von verd. Alkali auf das Amylopectin. Trotz Ggw. von *β*-Bindungen wird es durch Emulsin aus bitteren Mandeln nicht gespalten, dagegen durch Hefemaltase langsam in *Glucose* u. *Isomaltose*, schneller durch Malzdiastase. Wurde diese vorher auf 70° erhitzt u. eine Unterschreitung dieser Temp. während der Hydrolyse sorglich vermieden, so entstand dabei lediglich eine *Hexatriose* (*α-Glucosidoisomaltose* oder *β-Glucosidomaltose*), die mit Emulsin ein Gemisch von Glucose u. Maltose liefert, mit Hefe- oder Malzdiastase dagegen Glucose u. Isomaltose, durch Saccharomyces cerevisiae (obergärig) demgemäß unter Hinterlassung von Isomaltose langsam vergoren wird. Die Angaben von LING u. DAVIS (Journ. federat. Inst. Brewing **8**. 475; C. **1902**. II. 1223), daß die Stärken von Mais u. Reis mit Lsgg. gefällter Malzdiastase bis 550° lediglich Maltose geben, werden dahin richtig gestellt, daß die damals gefundenen Konstanten ungefähr für ein Gemisch von 80% Maltose u. 20% Isomaltose stimmen, u. daß die Ggw. der letzteren in neuen entsprechenden Verss. mit Kartoffelstärke nachgewiesen werden konnte. Andererseits scheint auch die von LINTNER u. DÜLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1522) durch Hydrolyse von Kartoffelstärke mit Oxalsäure unter Druck gewonnene „Isomaltose" ein Gemisch zu sein.

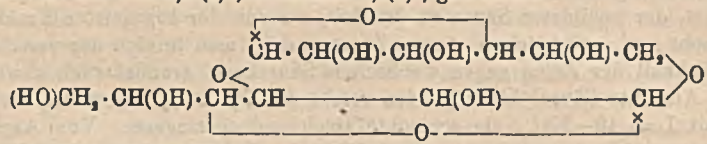
Auf Grund der neuen Ergebnisse u. unter Berücksichtigung derjenigen von PRINGSHEIM, KARRER u. IRVINE betrachten Vff. als Grundeinheit der polymerisierten Amylose *α-Hexaamylose* (I.), als diejenige des Amylopectins die *α,β-Hexaamylose* (II.), in welcher 2 den *β*-Bindungen benachbarte alkoh. OH-Gruppen durch Phosphorsäure verestert sind. In den Figuren stellen die punktierten Linien die potentiellen Lagen von Restaffinitäten bei Spaltung u. Depolymerisation vor, + *α*-Bindung, * *β*-Bindung, in der ersten ferner (*a b*), (*c d*) u. (*e f*) Diamylose, (*c d e f*), (*a b e f*) u. (*a b c d*) Tetraamylose, in der zweiten (*a b c*) Hexatriose, (*a b*) Isomaltose, (*a a*), (*b e*) u. (*c c*) Maltose.



Trennung von polymerisierter Amylose u. Amylopectin. 1. Physikal. Methoden. Das Verf. von GATIN-GRUZEWSKA (l. c.) auf Grund der Unlöslichkeit von Amylopectin in W. gibt nur bei Anwendung von Stärkekleister, Erhaltung bei einer Temp. etwas unterhalb des Gelatinierungspunktes (für Kartoffelstärke ca. 60°) u. sorgfältigem Waschen mit W. derselben Temp. richtige Resultate, u. auch nur bei Abwesenheit von Hemicellulosen. Adsorptionsmethoden mit kolloider Tonerde oder dialysiertem Eisen führen nicht zur Trennung. — 2. Chem. Methoden. Die einschlägigen Verff. von GATIN-GRUZEWSKA mit kohlensaurem bezw. Ätzalkali gaben den Vff. keine befriedigenden Resultate; anscheinend erfolgt dabei teilweise Depolymerisation. $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ u. $Ba(OH)_2$ fällen Stärkekleister bei gewöhnlicher Temp. vollständig; läßt man den Nd. längere Zeit unter Rühren mit dem W. in Berührung oder besser, trocknet man den Nd. u. zieht das Pulver mit W. aus, so geht Amylose in Lsg., während das Amylopectin als unl. Verb. mit Erdalkali zurückbleibt. — 3. Biochem. Methoden. Das schon oben erwähnte Verf. wird folgendermaßen ausgeführt: Stärkekleister wird mit gefällter Gerstendiastase, durch Behandlung mit starkem A. entwässert, bei 50° digeriert. Die Schnelligkeit der Spaltung von Amylose, gewöhnlich 12 Stdn., kann durch gewisse Elektrolyte gesteigert werden.

α,β-Hexaamylose, $[\alpha]_D = +193°$. — *Hexatriose*, $C_{18}H_{32}O_{16}$, sehr hygroskop. Pulver (u. Mk. mit absol. A. vergängliche 3eckige Tafeln), F. 202—203°, süßer als Maltose. *Phenylosason*, $C_{18}H_{30}O_{14}(N_2HC_6H_5)_2$, Rosetten von kleinen Nadeln (aus W., in dem es ll.), F. 122°. — *Isomaltose* wird am besten aus rohem Amylopectin oder *α,β*-Hexaamylose durch Einw. von gefällter Malzdiastase bei 50° bis zu konstanter Drehung dargestellt. Die Lsg., welche noch Glucose u. Maltose enthält, wird vergoren, filtriert, mit Norit entfärbt, unter vermindertem Druck zum dicken Sirup, eingedampft, dieser mit sd. 90%ig. A. aufgenommen. Bei Konz. der alkoh. Lsg. unter vermindertem Druck bleibt der Zucker als weißes, amorphes, ziemlich hygroskop Pulver ohne bestimmten F., $[\alpha]_D = +140°$ ($c = 3-4$). (Journ. Chem. Soc. London 123. 2666—88. 1923. Birmingham, Univ.) SPIEGEL.

Hans Pringsheim und **Jesaia Leibowitz**, *Über die Konstitution der Polyamylosen.* (*Beiträge zur Chemie der Stärke.* IX.) (VIII. vgl. PRINGSHEIM u. GOLDSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1520; C. **1923**. III. 611) Durch partielle Hydrolyse mit k. konz. HCl nach dem Verf. von A. u. J. PICTET (Helv. chim. Acta **6**. 617; C. **1923**. III. 1068) konnte aus *α-Polyamylosen* in Ausbeute bis zu 68% u. auch aus *β Hexaamylose* ein neues Disaccharid, *Amylobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$, erhalten werden, nicht krystallisierbar, aber von konstantem $[\alpha]_D^{20} = +138,9^0$ u. konstanter Reduktionskraft (ca. 39% der Maltose), *Osazon* von F. 189°, linksdrehend. Es wird weder durch Hefemaltase noch durch Emulsin, wohl aber durch Amylasen gespalten. *Maltose* wird unter gleichen Bedingungen aufgespalten, *Glucose* in ein isomaltoseähnliches Prod. von anderer Drehung ($[\alpha]_D^{20} = +126,7^0$) u. Reduktionskraft, durch Emulsin spaltbar, verwandelt. Die wahrscheinlichste Formel der neuen Diamylose ist die des 1,6-(1,4)-Glucosido-1,3(1,4)-glucosids:



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 884—87. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

Hans Pringsheim und **Kurt Wolfsohn**, *Über den verschiedenen Aufbau der beiden Stärkebestandteile.* (*Beiträge zur Chemie der Stärke.* X.) (IX. vgl. vorst. Ref.) Die Auffassung, daß die Inhaltssubstanz der Stärke, die *Amylose*, ein Disaccharid u. die Hüllsubstanz, das *Amylopectin*, ein Trisaccharid sei, wurde durch Bestst. der Mol.-Geww. von aus diesen beiden zuvor nach dem Verf. von LING u. NANJI (zweitvorst. Ref.) hergestellten Prodd. bestätigt. Zu deren Gewinnung diente einerseits die Acetylierung, andererseits die Depolymerisation mit Glycerin bei 200—210° (vgl. PICTET u. JAHN, Helv. chim. Acta **5**. 640; C. **1923**. I. 1016); bei dieser machte Amolyse anfangs Schwierigkeiten, die durch Zusatz einer kleinen Menge H_3PO_4 überwunden wurden. Es wurden erhalten aus Amylose *Disaccharidacetat*, $C_{14}H_{22}O_{16}$, $[\alpha]_D^{20} = 142,8^0$ u. 142,4° (in Acetylentetrachlorid, p = 0,0718 bezw. 0,1278 g) u. *Dihexosan*, $C_{12}H_{20}O_{10}$, $[\alpha]_D^{20} = 153,9—154,8^0$ (in W.), aus Amylopectin *Trisaccharidacetat*, $C_{36}H_{48}O_{24}$, $[\alpha]_D^{20} = 143,6^0$ u. 144,2° (in Acetylentetrachlorid, p = 0,0672 bezw. 0,1356 g) u. *Trihexosan*, $C_{18}H_{30}O_{15}$, $[\alpha]_D^{20} = 165,2$ bis 167,5° (in W.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 887—91. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

R. Falck und **van Beyma thoe Kingma**, *Methodisches und Prinzipielles zur Darstellung organischer Säuren auf biologischem Wege mit Hilfe von Fadenpilzen.* Bei den von WEHMER u. anderen als *Citronensäure-* u. *Oxalsäure*bildner bezeichneten Bakterien kann unter gleichen Bedingungen zwar die B. dieser Säuren überwiegen, doch werden stets auch noch andere Säuren gleichzeitig oder nacheinander erzeugt. Unter den Bedingungen des natürlichen Wachstums, besonders auf stärkehaltigen, von Luftträumen durchsetzten konsistenten Substanzen (Brot) entstehen meist Gemische verschiedener Säuren, außer obigen noch *Äpfel-* u. *Weinsäure*, wobei Oxalsäure das letzte biolog. Oxydationsprod. bildet. B. von Citronensäure ließ sich bei fast allen als Säurebildner überhaupt in Betracht kommenden Arten von *Aspergillus*, *Citromyces* u. *Penicillium* nachweisen. — Für die Verfolgung dieser Vorgänge schien ein fester Nährboden mit großer Oberfläche erforderlich. Am geeignetsten ergab sich ca. 1%ig. Agar. Er wird nur bis zu geringer Schichthöhe ausgenutzt, u. bei gleicher Zus. des Nährbodens (15% Glucose, 0,03% K_2HPO_4 0,32% $(NH_4)NO_3$, 1% Agar) zeigten sich B. von Säure, Verbrauch an Glucose u. Erntegewicht ungefähr proportional dem „*Oberflächenfaktor*" (Verhältnis Oberfläche: Substratvol.). Als C-Quelle kommen für Ernährung der Pilze wie für B. von

Säure hauptsächlich die Kohlenhydrate in Betracht, das optimale Verhältnis der Nährstoffe zum W. (optimale Konz.) ist für die verschiedenen Pilzarten sehr verschieden u. kann selbst für die gleiche Art verschiedene Grenzwerte annehmen. Als N-Quelle sind am geeignetsten hochmolekulare Eiweißstoffe, besonders Peptone, ihre niedrigmolekularen Abbauprodd. nicht mehr, wohl aber für einige Gruppen der Fadenpilze, darunter die oben genannten, auch anorgan. N-Verbb, wobei zwischen NH_4-Salzen u. Nitraten kein wesentlicher Unterschied besteht. Für B. von Säure ist es wesentlich, den N nicht im für die Ernährung optimalen Verhältnis anzuwenden, am besten 0,056—0,112% N. Für diese B. sind maßgebend die Menge Säure, die von einem Pilze aus bestimmtem Substrat unter konstanten Verhältnissen überhaupt gebildet wird, in % der theoret. möglichen als *Kapazität* (I) ausgedrückt, u. die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, als Quotient aus I u. Zahl der Tage als *Intensität* (II) bezeichnet. Die Werte von I ergeben sich durch Best. der gebildeten Säure zu der Zeit, wo von der zugesetzten Kreide (Kalk) nichts mehr gel. wird (ohne diesen Zusatz erhält man infolge der verschiedenen Empfindlichkeit der Arten gegen wechselnde Säurekonz. grundsätzlich abweichende Werte). Als gute Säurebildner werden solche mit I > 25% angesehen, als mäßige solche mit I = 10—20%, als schlechte solche mit geringerer. Von Aspergillusarten gehören die schwarz, braun oder hellbraun gefärbten zu den guten, die meisten gelben oder gelbgrünen zu den mittleren, schwach gefärbte u. weiße zu den schlechten. — II nimmt bei längerer Kultivierung auf kalkhaltigem Nährboden zu. Statt $CaCO_3$ lassen sich übrigens auch $BaCO_3$ u. $SrCO_3$ gut verwenden.

Der Zucker wird verbraucht 1. für Aufbau der Zellsubstanz (Erntegewicht, 2. für die Atmung, 3. für die B. von Säure oder anders geartete, in ihrer Natur noch unbekannte Umbildungsprozesse. 1. u. 2. stehen in konstanten Beziehungen, nicht aber die Säurebildung, die nach den Ernährungsverhältnissen wechselt, abhängig von einem gewissen, das Verhältnis des aufnehmbaren Nährstoffgemisches übersteigenden Zuckergehalt. Die Säuren sind nicht n. Stoffwechselprodd. beim Abbau der Kohlenhydrate, das Endprod. *Oxalsäure* ist nicht mehr als C-Quelle zu verwenden, u. schon das erste Abbauprodd. dieser Art, die *Gluconsäure* (vgl. nachst. Ref.) ist darin der Glucose unterlegen. Doch können die Säuren, solange der Abbau nicht bis zu Oxalsäure fortgeschritten ist, in den n. Stoffwechsel wieder eintreten. — Andere *Zuckerarten*, *Glycerin*, *Stärke*, *Holz* u. *Cellulose* verhalten sich wie Glucose. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 915—20.) Spiegel.

R. Falck und **S. N. Kapur**, *Über Gluconsäurebildung durch Fadenpilze.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei allen bisher hierauf untersuchten Citronensäurebildnern (4 Abarten von *Aspergillus niger*, *Asperg. cinnamomens* u. *Asperg. fuscus*, starken Säurebildnern aus der Gattung *Citromyces*) wurde in Kulturen mit $CaCO_3$ zunächst B. des l. Ca-Salzes von Gluconsäure festgestellt (nach *Glucuronsäure* wurde vergeblich gefahndet). *Citronensäure* tritt erst später u. unter Rückgang der Gluconsäure auf. Die besten Ausbeuten an dieser (bis 50% der Kohlenhydrate) werden erhalten, wenn man bei niedriger Temp. den Zeitpunkt beobachtet, an dem der Kalk geschwunden ist, bevor die B. der Ca-Citratkrystalle einsetzt. Günstig sind niedriger N-Gehalt, am besten 1,6 g $(NH_4)NO_3$ auf 1 l u. bestimmte Zuckerkonzz., nach Verss. von **S. Michael** am besten ca. 15% bei 22°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 920—23. Hann.-Münden, Forstl. Hochsch.) Spiegel.

K. Heß, *Das Lignin in den Jahren 1918—1923.* Krit. Besprechung der Literatur. (Faserst. u. Spinnpfl. **6**. 28—30. Berlin-Dahlem.) Süvern.

K. Smoleński, *Untersuchungen über Pektinsubstanzen.* Vf. hat seinerzeit die Meinung vertreten, der Glucuronsäure falle die Rolle eines Übergangsprod. von den Hexosen zu den Pentosen zu; später hat er die Hypothese durch Herst. von Methylglucuronid als Oxydationsprod. des Methylglucosids stützen können. In der

gereinigten Pektinsubstanz der Zuckerrübe hat Vf. neben Hexosen u. Pentosen die Glucuronsäuregruppe nachgewiesen.

I. (Mitbearbeitet von **Eug. Smoleńska.**) Es werden Verss. zur Darst. der möglichst wenig veränderten Pektinstoffe aus Rübenschnitzeln mitgeteilt. Als Maß der Veränderung diente die Viscositätsbest. Die Verss. ergaben: a) Alkal. Lsgg. ergeben Abbauprodd. von niederer Viscosität; b) bessere Resultate ergibt Anwendung von W. oder verd. Säuren; c) die besten Resultate erhält man mit verd. Lsgg. von HCl u. H_2SO_4, angewandt in solcher Menge, daß nach Neutralisation der Salze der organ. Säuren der Schnitzel ein kleiner Überschuß an Säure zurückbleibt; d) die Lsgg. der Pektinstoffe sind vor Konz. vorsichtig zu neutralisieren, sonst erhält man Substanzen niederer Viscosität. Man erhält so etwa 45—50% an roher Pektinsubstanz (vom Gewicht der Schnitzel), von hoher Viscosität u. hoher Klebkraft. Aus der rohen Substanz wurde mittels A. u. Dialyse reine Pektinsubstanz ausgefällt. Sie ist ein weißes Pulver, ergibt sehr viscose Lsgg.; reduziert nicht Fehlingsche Lsg.; reagiert mit Naphthoresorcin auf Glucuronsäure; gibt mit NaOH eine charakteristische Gelbfärbung, in höherer Konz. einen gallertartigen Nd. Durch Hydrolyse der gereinigten Pektinsubstanz mit 1%ig. H_2SO_4 im Autoklaven bei 125 bis 130° u. Einw. von bas. Pb-Acetat erhält man das Pb-Salz, das nach Zers. mit H_2S Fehlingsche Lsg. reduziert u. die reine Rk. auf *Glucuronsäure* mit Naphthresorcin liefert.

II. (Mitbearbeitet von **A. Komornicka u. W. Stypiński.**) Die rohe Pektinsubstanz wurde mittels 75% A. in den unl. (60%) u. l. Teil (40%) getrennt. Der unl. Teil enthält fast die gesamte Galakturonsäure, ist also ein „Galakturonid", der l. Teil enthält nur Arabinosereste, ist also ein „*Araban*"; dieser ist ein linksdrehender Zucker; wird leicht hydrolysiert, dreht dann rechts u. ergibt hauptsächlich l-Arabinose. Zur Darst. der ursprünglichen Pektinsubstanz genügt kurzes Erhitzen der Rübenschnitzel mit $^1/_{200}$-n. Mineralsäure. 100 Tle. der aschefreien, gereinigten u. trockenen Pektinsubstanz ergaben: Acidität: 70 ccm n. NaOH, Esterzahl 321 ccm n. NaOH, Pentosidgruppen 22,3%, Galaktosegruppen 42,3%, Hexuronidgruppen 50,0%, CH_3O-Gruppen 4,1%. Die Verseifung der Pektinsubstanz verläuft glatt mit einem kleinen Überschuß von $^1/_{50}$-n. Lauge. Die Schnitzel enthielten 0,8—0,9% CH_3OH. Mit NaOH behandelte Schnitzel ergaben eine Pektinsubstanz von sehr geringer Zähigkeit (Abbau). Durch Alkalibehandlung wurde aus den Schnitzeln CH_3OH in Substanz gewonnen. Auf Grund seiner Unterss. kommt Vf. zu nachstehenden Formeln für die (pentosidfreie) Pektingrundsubstanz:

$$[(C_5H_8O_5 \cdot CO)\{(C_6H_{10}O_5)(C_5H_7O_4 \cdot CO)(OCH_3)\}]_n + mH_2O$$

$$\left[\begin{array}{ccc} \cdots C_5H_8O_4 & C_5H_4O_4 & \cdots C_5H_8O_4 \cdots \\ | & | & | \\ CO & CO & CO \\ | & | & | \\ O & O & O \\ | & | & | \\ C_{11}H_{17}O_9 & C_{11}H_{17}O_9 & C_{11}H_{17}O_9 \\ | & | & | \\ COOCH_3 & COOCH_3 & COOCH_3 \end{array}\right]_n + mH_2O$$

Neben Galaktogalakturoniden ist das Vorhandensein von Glucoglucoroniden u., in der Ursubstanz, von Pentosiden anzunehmen. Die Annahme ist berechtigt, daß die Pektinstoffe ein Oxydationsprod. von Hexosanen vom Stärketypus sind. (Roczniki Chemji 3. 86—152.) Schönfeld.

K. Smoleński, *Versuche zur Darstellung von Methylglucuronid durch Oxydation von Methylglykosid.* (Vgl. vorst. Ref.) Die direkte Oxydation von d-Glucose führte zur d-Gluconsäure u. d-Zuckersäure; d-Glucuronsäure ist so nicht zu erhalten. Die Oxydation von *Methylglucosid* mit Br bezw. mit H_2O_2 in Ggw. von $Fe(OH)_3$ ergab 20,30% *Methylglucuronid*, isoliert als Brucinsalz. (Roczniki Chemji 3. 153—64.) Schö.

Ja. Dodonow, *Zur Frage der Verarbeitung des Calciumcyanamids auf Salze*

der Blausäure. Von den bekannten Methoden der Überführung des $CaCN_2$ in Cyanate untersuchte Vf. näher die Verschmelzung von $CaCN_2$ mit Alkalicarbonaten u. C einerseits u. die Darst. des *Dicyandiamids*, $HN : C(NH_2)NH \cdot CN$, andererseits. Ins erste Verf. ist eine Änderung eingeführt dahin, daß das Reaktionsgemisch (160 g $CaCN_2$ + 125 g Na_2CO_3 + 32 g Holzkohle) in die vorhin auf die Rotglut erhitzte Soda (20 g) eingetragen wird. Nach 20 Min. hellroter Glut erhält man 63,5 g *NaCN*; da die $CaCN_2$-Schmelze nur 14,6% N enthielt, ist die N-Ausbeute 78%. Ähnlicherweise dargestellte *KCN*-Schmelze wurde gleich auf das gelbe Blutlaugensalz verarbeitet; Ausbeute, auf den N des $CaCN_2$ bezogen, 70%. — Zur Darst. des Dicyandiamids zerlegt man $CaCN_2$ mit einer mehr als doppelten Menge W., aber nur bei 60°. Aus 1 kgm $CaCN_2$ + 6,5 l W. (in 4 Portionen) bekommt man 180 g Dicyandiamid, Ausbeute 82% u. 7% $CO(NH_2)_2$. Die Darst. beim Kochen liefert eine 60%ig. Ausbeute. (Ann. Inst. agron. de Saratow [russ.] 1. 1—13. 1923. Sep.) BIKERMAN.

H. P. Kaufmann und **J. Liepe**, *Chloride des Rhodans.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2514; C. **1924**. I. 299.) *Rhodanmonochlorid*, (SCN)Cl, scheidet sich neben etwas amorphem *Dichlorimidodithioazolidin* (vgl. SÖDERBÄCK, LIEBIGS Ann. **419**. 217; C. **1920**. I. 206) krystallisiert aus nach Einleiten von gereinigtem trockenen Cl_2 in die Chlf.-Lsg. von $(CSN)_2$, zweckmäßig in Ggw. von etwas $FeCl_3$. Nadeln (aus Bzl.) oder derbe Krystalle, nach einigen Tagen auch unter Luftabschluß gelb werdend (aus Chlf.), bei ca. 150° Gelbfärbung, weiterhin braunes Prod. ohne Schmelzen, in Chlf.-Lsg. monomolekular, l. auch in h. Eg. Mit KJ in Eg. oder Aceton anfangs langsam, in Hitze schneller Abscheidung von J. Mit W. erfolgt erst bei Erwärmen Zers. unter B. von S, HCN, HCl, HCNS u. H_2SO_4. — Aus der Mutterlauge bei Darst. des vorigen wurden durch Dest. S_2Cl_2, $(SCN)Cl_3$ u. $(CN)_3Cl_3$ isoliert. — *Rhodantrichlorid*, $(SCN)Cl_3$, wird besser in C_2H_5Br unter Kühlung hergestellt. Gelbes Öl, äußerst stechend riechend u. zu Tränen reizend, Kp. fast unzers. 152—153°, Kp_{20} 54—56°, mit indifferenten organ. Lösungsmm. in jedem Verhältnis mischbar. Durch W. langsam unter B. der gleichen Prodd. wie beim vorigen zers., mit 10%ig. NaOH werden außerdem H_2S, H_2SO_3, $H_2S_2O_3$, H_2CO_3 u. NH_3 gebildet. Außerdem trat zuweilen eine äußerst stechend riechende, mit W. nicht mischbare Fl. auf, die bei längerem Erwärmen verschwand. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 923—28. Jena, Univ.) SPIEGEL.

Ernst Biesalski, *Pyrogene Phosgenbildung.* (Gemeinsam mit **F. Marshall**.) Bei pyrogener Zers. der *chlorierten Methan-*, *Äthan-* u. *Äthylenverbb.* in Ggw. von CuO, Metallchloriden oder anderer Kontaktsubstanzen (Glaskugeln, Tonscherben etc.) bildet sich *Phosgen.* Am meisten $COCl_2$ wird aus CCl_4 in Ggw. von $FeCl_3$ gebildet; hier können bei 250° bis zu 25,41% der theoret. möglichen $COCl_2$-Menge auftreten. Bei Anwendung von CuO verläuft der Zerfall nach:

$$CCl_4 + CuO = COCl_2 + CuCl_2.$$

Auch $CHCl_3$ führt bei therm. Zers. in Ggw. von stark chloriertem CuO zu $COCl_2$, bei 450° wurden u. a. 9,03 Gew.-% der Theorie gefunden. — $COCl_2$ selbst, bei 450° über CuO geleitet, chloriert dieses zunächst, wird dann aber selbst zersetzt, der prozentuale Zerfall ist stark abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases. (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 314—17. Berlin, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

Frederick George Soper, *Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine trockne Lösung eines Chloramins. 2,4-Dichlor-N-chloracetanilid* in Eg., das über P_2O_5 im Vakuum getrocknet war, gibt mit über P_2O_5 getrocknetem HCl-Strom kein Chlor; wird nun aber feuchte Luft durchgesaugt, so tritt sofort *Chlor* auf, das jodometr. ermittelt wird. Demnach erfolgt die B. von Cl_2 aus Chloraminen u. HCl nach: $: NCl + H_2O = : NH + ClOH$; $ClOH + HCl = Cl_2 + H_2O$. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 768—69. Bangor, Univ.) ARNDT.

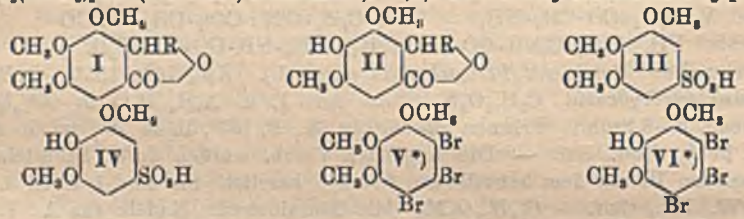
Theodor Curtius und **Rudolf Gund**, *Überführung der n-Butan-α,β,β-tricarbonsäure in ihr Triazid und in Aminomethyläthylketon.* Anschließend an frühere Unterss. über Hydrazide u. Azide mehrbas. Fettsäuren (vgl. Curtius u. Sauvin, Journ. f. prakt. Ch. 95. 246; C. 1917. II. 594) haben Vff. den von Bischoff u. Kuhlberg (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23. 638 [1890]) beschriebenen *Butan-α,β,β-tricarbonsäureester* (I.) in das entsprechende *Trihydrazid* (II.) u. *Triazid* (III.) übergeführt. Ein Hydrazihydrazid entsteht neben II. nicht, obwohl Gelegenheit zur B. eines 5-gliedrigen Hydrazinringes gegeben ist, ebensowenig aus II. mit alkoh. Jodlsg., welche vielmehr unter N-Entw. Diammoniumjodid u. Butantricarbonsäure (F. 119°) abspaltet. II. gibt in n. Weise Salze, Acylverbb. u. Derivv. mit Aldehyden u. Ketonen. — III. kann wegen großer Zersetzlichkeit nicht analysenrein gewonnen werden, doch lassen seine Umsetzungen keinen Zweifel an der Konst. zu. Mit primären aromat. Aminen liefert es unter Abspaltung von 3 Mol. N_3H die entsprechenden Anilide. Mit A. entsteht das *Urethan* IV., das bei der Hydrolyse unter Eliminierung der Carboxyle u. Abspaltung von 2 Mol. NH_3 glatt in das von Kolshorn (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2478 [1904]) auf anderem Wege dargestellte *α-Amino-β-ketobutan* (*Aminomethyläthylketon*) (V.) übergeführt wird. Als Zwischenprodd. sind ein Triamin u. Imin anzunehmen. — In indifferenten Lösungsmm. setzt sich III. fast quantitativ zum *Isocyanat* VI. um, dessen Konst. hervorgeht aus der Addition von 3 Mol. Anilin u. der Hydrolyse des gebildeten *Harnstoffs* VII., die analog der von IV. ebenfalls zu V. führt. — III. läßt sich auch direkt in V. überführen, wenn man seine äth. Lsg. bei Zimmertemp. der freiwilligen Zers. überläßt. Der ölige Verdunstungsrückstand (IV.) wird in 2 Tagen unter CO_2-Entw. fest u. zerfällt dann mit h. NaOH in NH_3 u. V.

I. $C_2H_5 \cdot C(CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ II. $C_2H_5 \cdot C(CO \cdot NH \cdot NH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$
III. $C_2H_5 \cdot C(CO \cdot N_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ IV. $C_2H_5 \cdot C(NH \cdot CO_2C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2C_2H_5$
V. $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ VI. $C_2H_5 \cdot C(N : CO)_2 \cdot CH_2 \cdot N : CO$
VII. $C_2H_5 \cdot C(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$

Versuche. *Butan-α,β,β-tricarbonsäureester* (I.). Kp.$_9$ 153—155°. — *Butantricarbonsäuretrihydrazid*, $C_7H_{16}O_3N_6$ (II.). Aus I. u. N_2H_4,H_2O in 90%ig. A. (Wasserbad, 5—6 Stdn.). Prismen aus 90%ig. A., F. 167°, ll. in W., wl. in absol. A., unl. in Ä., Chlf., Bzl. — Die folgenden Verbb. werden durch Schütteln der wss. Lsg. von II. mit dem betreffenden Aldehyd bereitet. Sie sind l. in A. u. Eg., unl. in W., Bzl., Chlf. — $C_{28}H_{28}O_3N_6$. Mit Benzaldehyd. Nadeln aus A., F. 244° (Zers.). — $C_{28}H_{28}O_6N_6$. Mit Salicylaldehyd. Platten oder Prismen aus A., F. 212°. — $C_{31}H_{34}O_3N_6$. Mit p-Tolylaldehyd. Mikrokrystallin. aus A., F. 249° (Zers.). — $C_{28}H_{26}O_3N_6Cl_2$. Mit o-Chlorbenzaldehyd. Mikrokrystallin. aus A., F. 262°. — $C_{28}H_{26}O_9N_9$. Mit o-Nitrobenzaldehyd. Goldgelbe Prismen aus A., F. 303°. — $C_{16}H_{28}O_3N_6$. Mit Aceton. Tafeln aus A., F. 156°, l. in W., A., Chlf., unl. in Bzl. — $C_{46}H_{40}O_3N_6$. Mit Benzophenon in sd. A. Tafeln, F. 162°, unl. in W., l. in A., Chlf., Bzl. — *Triacetylbutantricarbonsäurehydrazid*, $C_{13}H_{22}O_6N_6$. Mit Acetanhydrid bei Zimmertemp. Platten, F. 222°, l. in W., A., unl. in Bzl., Chlf. — *Tribenzoylverb.*, $C_{28}H_{26}O_6N_6$. Nach Schotten-Baumann. Nädelchen aus A., F. 236°. — *Butantricarbonsäurehydrazidtrichlorhydrat*, $C_7H_{19}O_3N_6Cl_3$. Mit konz. wss. HCl oder durch Sättigen der alkoh. Lsg. mit HCl-Gas. Tafeln, F. 185°, ll. in W., wl. in absol. A. — *Tripikrat*, $C_{25}H_{25}O_{24}N_{15}$. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 185°, l. in W., A., unl. in Bzl., Chlf. — *Butantricarbonsäuretriazid* (III.). Zu der mit Ä. überschichteten Lsg. von II. in verd. HCl läßt man $NaNO_2$-Lsg. tropfen. Der Ä. hinterläßt ein gelbliches, zu Tränen reizendes Öl. Explodiert heftig in der Flamme, erstarrt nicht bei —10°. Die äth. Lsg. entwickelt schon unter 0° N. — *Butantricarbonsäuretrianilid*, $C_{25}H_{25}O_3N_6$. Aus III. u. Anilin in Ä. bei Zimmertemp. Nadeln, F. 217°, l. außer in W., Bzl. — *Tri-p-toluidid*, $C_{28}H_{31}O_3N_6$.

Prismen aus A., F. 186°. — *Butantricarbaminsäureester*, $C_{18}H_{35}O_6N_3$ (IV.). Aus der äth. Lsg. von III. mit absol. A. (Wasserbad, 2 Stdn.) Dickes Öl, ll. in A., Ä., h. W. — *α-Amino-β-ketobutan* (V.). Wird IV. mit konz. HCl 5 Stdn. im Rohr auf 80° erhitzt, so erhält man das *Chlorhydrat*, $C_4H_{10}ONCl$. F. 150°, sehr hygroskop. Die freie Base ist ölig, von fischartigem Geruch. *Pikrat*, $C_{10}H_{12}O_8N_4$, gelbe Prismen aus W., F. 241°, l. außer in Ä. — *Isocyanat* (VI.). Durch Verkochen der äth. oder besser Bzl.-Lsg. von III. Dickes, zu Tränen reizendes Öl, unl. in W., l. in Ä, Bzl., CCl_4. Enthält stets kleine Reste Azid, zers. sich daher bei der Dest. explosionsartig. — *Butenyltriphenylharnstoff*, $C_{26}H_{28}O_3N_6$ (VII.) Aus VI. mit Anilin. Täfelchen aus A. + W., F. 225°, l. in A., Bzl., CCl_4, unl. in W. Färbt sich bald gelb. (Journ. f. prakt. Ch. **107**. 177—92. Heidelberg, Univ.) LINDENBAUM.

Rupchand Lilaram Alimchandani, *Eigenschaften benachbarter Hydroxylgruppen am Benzolring.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **117**. 964; C. **1920**. III. 794.) Die leichte Verseifbarkeit des mittleren von drei benachbarten Methoxylen, welche durch die Theorie abwechselnder Polarität der Benzol-C-Atome erklärt wird, zeigt sich auch bei den Phthaliden (I) (BARGELLINI u. MOLINA, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **21**. 146; C. **1912**. II. 1115), die mit 96—98% H_2SO_4 in II übergehen. Bei der Darst. von I (R = CCl_3) aus Trimethoxybenzoesäure mit Chloralhydrat u. 90% H_2SO_4 entsteht II daneben (vgl. HERZIG, LIEBIGS Ann. **421**. 283; C. **1921**. I. 217). Bei Sulfurierung von Pyrogalloltrimethyläther mit 96—98% H_2SO_4 entstehen III u. IV nebeneinander; die ausschließliche B. von III nach KRAUSS u. CREDE (Journ. Americ. Chem. Soc. **39**. 1431; C. **1918**. I. 23) mit rauchender H_2SO_4 wird daher bezweifelt. III gibt in W. mit Br bei 0° V, IV erst in der Hitze VI; da SO_3H bei p OH fester haftet als bei p-OCH_3, so stützt dies die Formeln III u. IV. — *Gardenin*, $C_{11}H_5O_3(OCH_3)_5$, gibt mit H_2SO_4 einen Stoff $C_{11}H_5O_3(OCH_3)_4OH$ (FORSTER, Privatmitt.). *3,4,5-Trimethoxy-2-trichlormethylphthalid*



(I, R = CCl_3). Reindarst. durch Entfernen von II mittels verd. NaOH. Platten aus Methylalkohol, F. 76—77°. — *3,4,5-Trimethoxybenzolsulfonsäure*, $C_9H_{12}O_6S$, $1^1/_2H_2O$ (III), durch Sulfurierung unter Kühlung 1 Tag, über das Ba-Salz $(C_9H_{11}O_6S)_2Ba$, H_2O, dessen Mutterlauge das Ba-Salz von IV enthält. Blättchen, F. 95—97°. — *4-Oxy-3,5-dimethoxybenzolsulfonsäure*, $C_8H_{10}O_6S$, $1^1/_2H_2O$ (IV), durch Sulfurieren ohne Kühlung 3 Tage, über Ba-Salz $(C_8H_9O_6S)_2Ba$, $4H_2O$. Blättchen, F. 128—129°. — *1,2,3-Tribrom-4,5,6-trimethoxybenzol* (V), Prismen aus A., F. 75 bis 77°. — *1,2,3-Tribrom-5-oxy-4,6-dimethoxybenzol* (VI), Prismen aus A., F. 134 bis 135°. Na-Salz $C_8H_6O_3Br_3Na$, schillernde Platten. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 539—43. Bombay, Roy. Inst. of Sc.) ARNDT.

Wilhelm Traube, Herbert Zander und **Hans Gaffron**, *Über Sulfamidsäureester und deren Umlagerung in betainartige Verbindungen.* Zwecks Darst. des *Methylesters der Sulfamidsäure* wurde diese mit Diazomethan umgesetzt; die Eigenschaften der entstandenen Verb., die sich auch aus CH_3J + NH_2SO_3Ag bildete, entsprachen jedoch nicht denen eines Esters; die Analyse ergab, daß alle 3 H in NH_2SO_3H durch CH_3 substituiert waren. Durch Einw. von CH_3ONa auf das Chlorid der *Dimethyl-*

*) Im Original fehlt ein Br. D. Ref.

sulfamidsäure entstand der Ester $(CH_3)_2NSO_3CH_3$, der sich jedoch bald ebenfalls in die vorher genannte Verb. umlagerte nach: $(CH_3)_2NSO_3CH_3 = (CH_3)_3\overline{NSO_2O}$ (*Trimethylsulfamidsäure*). Daß das Prod. betainartig konstruiert sein muß, ergibt sich durch die leichte Spaltbarkeit durch Alkalien, wobei $N(CH_3)_3$ u. H_2SO_4 entstehen. Wie der Methylester lagert sich — jedoch schwieriger — auch der von BEHREND (LIEBIGS Ann. **222**. 116 [1884]) dargestellte Ester $(CH_3)_2NSO_3C_2H_5$ um. Ein echter Ester, dessen Umlagerung zu einer der obigen entsprechenden Verb. nicht gelang, ist das *diäthylsulfamidsaure Äthyl*, darstellbar aus sulfamidsaurem Ag + C_2H_5J. Die B. dieses Esters deutet darauf hin, daß auch bei Anwendung von CH_3J zunächst wohl der Methylester gebildet werden wird; da er jedoch, wie Dialkylsulfate oder Arylsulfonsäureester, ein energ. wirkendes Alkylierungsmittel sein wird, wird er diese Eigenschaft in einer intramolekularen Alkylierung der eigenen NH_2-Gruppe äußern nach Rk. I., wobei der Ester $(CH_3)_2NSO_3CH_3$ sich zur Trimethylsulfamidsäure umlagert. Die Gesamtumsetzung würde also nach II. erfolgen. — Mit $C_6H_5CH_2Cl$ bildet Ag-Sulfamat *Monobenzylsulfamidsäurebenzylester*. Der Verlauf der Umsetzung der Alkylhalogene mit dem Ag-Salz hängt, wie ersichtlich, von der Schwere des Alkyls ab.

$$\text{I.}\quad 3NH_2SO_3CH_3 = 2NH_2SO_3H + (CH_3)_2NSO_3CH_3,$$

$$\text{II.}\quad 3NH_2SO_3Ag + 3CH_3J = \overline{N(CH_3)_3SO_2O} + 2NH_2SO_3H + 3AgJ.$$

Versuche. *Trimethylsulfamidsäure*, $C_3H_9O_3NS$, durch Stehenlassen von sulfamidsaurem Ag (1 Mol.) + CH_3J (4 Mol.), nach beendeter Umsetzung (6 Stdn.) mit h. W. extrahiert, hieraus Hauptmenge der Säure als lange Prismen, F. 239°, ll. in h., wl. in k. W., swl. in Chlf., unl. in Ä., l. in h. A., woraus beim raschen Abkühlen umkrystallisierbar; durch sd. A. B. von *äthylschwefelsaurem Trimethylamin*. Wird das wss. Filtrat nach Entfernen der Säure mit $BaCO_3$ versetzt, eingedampft, Rückstand mit A. digeriert, so bleibt *Bariumsulfamat* als unl. Prod. zurück. — *Dimethylsulfamidsaures Methyl*, $C_3H_9O_3NS$, gelbliches Öl, mischbar mit organ. Mitteln; Isomerisierung zur Trimethylsulfamidsäure gelingt am besten durch Erwärmen auf 85°. — *Dimethyläthylsulfamidsäure*, $C_4H_{11}O_3NS$, Nadeln, ll. in h. A., unl. in Chlf. u. Ä, F. 133°. — *Diäthylsulfamidsaures Äthyl*, $C_6H_{15}O_3NS$, ölig. — *Benzylsulfamidsäurebenzylester*, $C_{14}H_{15}O_3NS$, aus A. + W., F. 90°, ll. in organ. Mitteln, unl. in W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1045—51. Berlin, Univ.) HABERLAND.

Richard Anschütz und Franz Teutenberg, *Über aromatische Selenosäuren*. II. *m-Xylolselenosäure*. (I. vgl. ANSCHÜTZ, KALLEN u. RIEPENKRÖGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**. 1860; C. **1919**. III. 1050.) Durch Einw. von H_2SeO_4 + $(CH_3CO)_2O$ auf m-Xylol erhielten Vff. *m-Xylol-4-selenosäure*, $C_8H_{10}O_3Se$, aus h. Essigsäureanhydrid Nadeln, ll. in Bzl. u. Chlf. Die sichere Stellung der SO_3H-Gruppe konnte noch nicht ermittelt werden. Das *Dihydrat*, $C_8H_{10}O_3Se + 2H_2O$, entsteht beim Stehen der wasserfreien Säure an feuchter Luft, ist aus W. umkrystallisierbar; Krystallwasser geht beim Stehen im Vakuum fort; die Säure ist beständig gegen sd. W., verd. u. konz. sd. NaOH u. H_2O_2. Die früher (l. c.) beschriebenen o- u. p-Säuren bilden ebenfalls Dihydrate. *Salze der m-Xylol-4-selenosäure*, NH_4-Salz, $C_8H_9SeO_3 \cdot NH_4$, krystallin. Pulver, $C_8H_9SeO_3K + 2H_2O$, Krystallschuppen, ll. in W.; $C_8H_9SeO_3Na + 5H_2O$, ll. in W., Blättchen; $(C_8H_9SeO_3)_2Ba + 10H_2O$, Schuppen; $(C_8H_9SeO_3)_2Mg$, Spieße, ll. in W.; $(C_8H_9SeO_3)_2Zn + 6H_2O$, Nadeln; $C_8H_9SeO_3Ag$, aus h. W. silberglänzende Blättchen; $(C_8H_9SeO_3)_2Cu + 6H_2O$, bläulichgrüne Nadeln, wasserfrei hellblau; $(C_8H_9SeO_3)_2Ni + 5H_2O$, grüne Nadeln; $(C_8H_9SeO_3)_2Co$, schwach rötliche Nadeln, wasserfrei blau. Zum Vergleich wurden folgende *Salze der m-Xylol-4-sulfosäure* dargestellt: $C_8H_9SO_3NH_4$, krystallin. Pulver; $C_8H_9SO_3K + H_2O$, Nadeln; $C_8H_9SO_3Na + 2H_2O$, leicht verwitterndes Pulver; $(C_8H_9SO_3)_2Ba + 2H_2O$, säulenförmige Krystalle; $(C_8H_9SO_3)_2Mg + 10H_2O$, mkr.

Nadeln; $(C_6H_9SO_3)_2Zn + 9H_2O$, spießige, leicht verwitternde Krystalle; $C_6H_9SO_3Ag + H_2O$, krystallin. Pulver; $(C_6H_9SO_3)_2Cu + 6H_2O$, mkr., leicht verwitternde Nadeln; $(C_6H_9SO_3)_2Ni + 6H_2O$, hellgrüne Nadeln, an Luft leicht verwitternd; $(C_6H_9SO_3)_2Co + 12H_2O$ hellrosa, wasserfrei blau, leicht verwitternd. — *m-Xylol-4-sulfosäuredihydrat*, $(CH_3)_2C_6H_4 \cdot SO_3H + 2H_2O$, aus W. Blättchen oder Prismen, unl. in Bzl. u. Chlf., F. 59—60°; im Vakuum übergehend in die wasserfreie Säure, l. in Bzl. u. Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1018—23. Bonn, Univ.) Haberland.

J. B. **Senderens**, *Katalytische Darstellung der Benzyläther*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 1183; C. **1924**. I. 1367.) Durch Erhitzen eines Gemisches von 108 g $C_6H_5CH_2OH$ + 2 ccm des Hydrats $H_2SO_4 + 3H_2O$ auf 130° (½ Stde.) erhielt Vf. quantitativ *Benzyläther*. Wird das Gemisch bei höherer Temp. (170°) erhitzt, so erhält man ein harziges Prod. (kein Stilben!) mit Kp. 300—360°, das durch Zers. des vorher gebildeten Äthers entstanden zu sein scheint. Wird die gleiche Menge $C_6H_5CH_2OH$ mit 1 ccm H_2SO_4 von 66 Bé. erhitzt, so erhält man einen weißen Nd. — Durch ½-std. Erhitzen eines Gemisches von 100 ccm Isoamylalkohol, 100 ccm $C_6H_5CH_2OH$ u. 20 ccm des Hydrats $H_2SO_4 + 2H_2O$ auf ca. 125° wurden nahezu gleiche Teile *Benzyläther*, *Isoamyläther* u. *Isoamylbenzyläther* erhalten, bei 170° entsteht ebenfalls wie vorher ein harziges Prod. Verss. des Vfs. haben ergeben, daß zur B. von Isoamyläther aus dem entsprechenden Alkohol weniger H_2SO_4 erforderlich ist als zur B. von Äthern aus Butyl-, Propyl- u. Äthylalkohol; demnach bildeten sich bei Anwendung des oben genannten $C_6H_5CH_2OH$-Alkoholgemisches bei Ggw. dieser letzten Alkohole unter denselben Bedingungen nur Benzyläther u. die gemischten Äther; nach diesem Verf. hat Vf. dargestellt: *Äthylbenzyläther*, $Kp._{744}$ 184°, $D.^{10}_4$ 0,9577: *Propylbenzyläther*, $Kp._{744}$ 201°, $D.^{10}_4$ 0,9447; *Butylbenzyläther*, $Kp._{744}$ 220,5°, $D.^{10}_4$ 0,9310; *Isopropylbenzyläther*, $Kp._{744}$ 193,5°, $D.^{10}_4$ 0,9346; *Isobutylbenzyläther*, $Kp._{744}$ 212,5°, $D.^{10}_4$ 0,9250; *Isoamylbenzyläther*, $Kp._{744}$ 235°, $D.^{10}_4$ 0,9200. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1412 bis 1415.) Haberland.

A. **Benrath**, *Beiträge zur Kenntnis des Dibenzoylhydrazins und seiner Metallverbindungen*. (Gemeinsam mit **P. Giesler** und **O. Gärtner**.) (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. **70**. 263 [1904].) Für die Unterss. über die hydrolyt. Spaltung der Salze des *Dibenzoylhydrazins* wird mit letzterem gesätt. W. benutzt, von dem 100 ccm bei 17° 4,7 mg lösen. Die Löslichkeit des Hydrazins in n. HCl u. mit CO_2 gesätt. W. ist dieselbe, so daß es aus seinen Salzen mit Säure abgeschieden u. gewogen werden kann. — Die hydrolyt. Spaltung des *Dibenzoylhydrazin-Na* beträgt im Mittel 14,5% u. ist unabhängig von der Verdünnung. Diese Erscheinung beruht auf der Schwerlöslichkeit des Hydrazins. Sind also c_1, c_2 u. c die Konzz. des Hydrazins, der entstehenden NaOH u. des unzers. Salzes, so ist nach der Gleichung $c_1 \cdot c_2/c$ = const. der Grad der Hydrolyse nur von dem Verhältnis von c_2 zu c abhängig. Dies wird dadurch bestätigt, daß aus einer gesätt. u. filtrierten Lsg. des Salzes mit CO_2-freiem W. kein Hydrazin mehr ausfällt. Von NaOH wird die Hydrolyse stark zurückgedrängt, aber in stärkerer Lauge ist die Löslichkeit geringer. Letztere wird auch durch die verschiedensten Na-Salze ($Na^{\cdot}$) herabgesetzt. Dasselbe gilt für das *Dibenzoylhydrazin-K* in Ggw. von $K^{\cdot}$ (Tabellen). Folgende Beziehungen werden abgeleitet: $\log l = a \cdot n + b$ u. $\log d/l = K \cdot n$. Darin sind: l = Löslichkeit, n = Konz. des Zusatzes, a u. b = Konstanten, d = Löslichkeit in W. Die danach berechneten Werte für K des Na- u. K-Salzes nehmen mit steigendem Zusatz erst langsam, dann rascher ab (Tabellen). — Das Dibenzoylhydrazin läßt sich in 3 Formen erhalten: dünne Fäden (α) beim Krystallisieren aus den üblichen Mitteln, feine Nadeln (β) beim Eindampfen einer alkoh. Lsg., derbe Prismen (γ) aus der wss. Lsg. des Na-Salzes durch Luft-CO_2. Die Angabe von Mohr (Journ. f. prakt. Ch. **70**. 303 [1904]), daß sich γ beim Schütteln in A.

in α verwandelt, können Vff. nicht bestätigen, vielmehr geht bei 20 u. 80° α in γ über, welch letzteres die beständigste Form ist. Die Ursache der ganzen Erscheinung ist eine noch offene Frage.

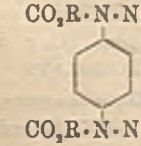
Die Alkali- u. Erdalkalisalze des Dibenzoylhydrazins werden durch die Metallalkoholate aus alkoh. Lsg. gefällt. Ein Atom H wird durch ein Äquivalent Metall ersetzt. — Die Alkalisalze (Na, K, Li, Rb, Cs) der Formel $C_6H_5COMeN—NHCOC_6H_5$ bilden mehr oder weniger gelbliche Krystalle, um so dunkler gelb, je schneller die Salze auskrystallisieren. Die Färbung ist am intensivsten, wenn die Salze aus A. mit Ä. gefällt werden. Vielleicht liegt Ketoenolisomerie vor. Löslichkeit im l W. in g: Li 0,80, Na 3,46, K 4,47; Hydrolyse in %: Li 15,4, Na 14,4, K 13,1. — Das Di-Na-Salz, $C_{14}H_{10}O_2N_2Na_2$, bildet sich aus dem Hydrazin mit staubförmigem Na in sd. Toluol (+ Spur A.) u. ist gelblich. — $Mg(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$. Weiß, nicht einheitlich. — $Ca(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$. Weiß. — $Ba(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2, 3C_2H_5OH$. Blaßgelb, krystallin. — $C_{14}H_{11}O_2N_2Ag$. Aus dem Na-Salz u. $AgNO_3$. Gelblich, l. in NH_3. — $C_{14}H_{10}O_2N_2Tl_2$. Gelblich. — $Hg(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$. Aus dem Hydrazin mit $HgCl_2$ in W. Weiß. Zerfällt beim Erhitzen in $N_2 + Hg + C_6H_5CO \cdot COC_6H_5 + C_6H_5CONH \cdot NHCOC_6H_5$. — $C_6H_5CON(HgCl)—NHCOC_6H_5$. Durch Zusatz des Na-Salzes zu überschüssiger wss. $HgCl_2$-Lsg. Weiß. — $C_{14}H_{10}O_2N_2Hg, HgCl_2$. Wahrscheinliche Konst.: $C_6H_5CON\underset{Hg}{\diagdown\!\!\diagup}NCOC_6H_5$. Aus dem Na-Salz mit überschüssigem $HgCl_2$ in sd. A. Gelbe Nädelchen, ll. in A. Die Lsg. in verd. HNO_3 scheidet kein Hydrazin ab. — Den folgenden Schwermetallsalzen der Formel $C_{14}H_{10}O_2N_2Me$ wird die gleiche Konst. zugeschrieben. — Pb. Aus dem Na-Salz in Aceton + W. mit Pb-Acetat. Die Rk. verläuft wie folgt:

$$2C_{14}H_{11}O_2N_2Na + Pb(CH_3CO_2)_2 = C_{14}H_{10}O_2N_2Pb + 2CH_3CO_2Na + C_{14}H_{12}O_2N_2.$$

Gelb. — Cu. Aus alkoh. Lsg. Graugrün. — Co. Scharlachrot, l. in NH_3. — Ni. Aus W. + Aceton. — Die Zn-, Cd- u. Mn-Salze wurden durch Umsetzung des Li-Salzes mit den Chloriden in A. dargestellt u. sind sehr feinpulverig. (Journ. f. prakt. Ch. 107. 211—24. Bonn, Univ.) LINDENBAUM.

P. Brenans und **C. Prost**, *Über eine neue jodierte Paraoxybenzoesäure.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 768. 178. 1010; C. 1924. I. 311. 2347 u. S. 29.) *2-Jod-4-nitrobenzoesäure*, durch Diazotieren von 4-Nitroanthranilsäure u. Einw. von KJ; hellgelbe Nadeln, F. 142°, wl. in k. W. u. Bzl., l. in h. W. u. organ. Mitteln; Ba-Salz gelb. — *2-Jod-4-aminobenzoesäure*, aus voriger mittels $SnCl_2$ + HCl in A. Zers. des sich abscheidenden Sn-Salzes, bei Dest. im Vakuum geht das Chlorhydrat über, weiße Nadeln, bei 210° beginnt Zers.; hieraus die Aminosäure, farblose Nadeln, F. 183° (Zers.), l. in A., wl. in Bzl. — *2-Jod-p-oxybenzoesäure*, aus voriger durch Diazotieren u. Verkochen, aus h. W. weiße Nadeln, F. 215° (Zers.), l. in A., wl. in Bzl. — *4-Acetylverb.*, weiße Tafeln, F. 146°, wl. in h. W., ll. in A. u. h. Bzl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1555—57.) HABERLAND.

R. Stollé und **K. Leffler**, *Über Abkömmlinge des p-Phenylendihydrazins.* (Vorläufige Mitt.) Azodicarbonsäureester lagert sich unter der Einw. konz. H_2SO_4 an aromat. KW-stoffe an. Dabei entstehen Derivv. des *p-Phenylendihydrazins*, z. B. aus *Bzl.* die Verb. nebenst. Konst. Bei der hydrolyt. Spaltung, die wenig glatt verläuft, liefert sie u. a. *p-Phenylendiamin* u. *Phenylhydrazin*. Die Anlagerungsprodd. an *Toluol* u. *Brombenzol* gaben bei der Spaltung *p-Tolylhydrazin* u. *p-Bromphenylhydrazin*. *Naphthalin* u. *Äthylbenzol* reagieren ebenfalls. Das p-Phenylendihydrazin selbst scheint ein sehr zersetzlicher Köper zu sein. —



p-Phenylendihydrazintetracarbonsäuremethylester, $C_{14}H_{18}O_8N_4$ (nebenst.). 20 g Azodicarbonsäureester u. 75 ccm Bzl. werden mit 20 ccm konz. H_2SO_4 unterschichtet.

Nach 24 Stdn. wird die Säureschicht auf Eis gegossen. Krystallpulver aus Eg., F. 209°, l. in h. A., Eg., fast unl. in W., Ä. Fein verteilt in Alkali l., Gelbfärbung mit Pergrelonlsg. — *Äthylester*, $C_{18}H_{36}O_8N_4$, F. 192°. — Azodicarbonsäureester reagiert auch mit N_2H. Das nicht einheitliche Rk.-Prod. liefert bei der Spaltung eine Verb. von F. 247°, die ein explosives Ag-Salz gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1061—63. Heidelberg, Univ.) LINDENBAUM.

S. K. Gokhale, J. J. Sudborough und **H. E. Watson**, *Die Umwandlung von Eugenol in Isoeugenol.* Vff. haben die verschiedenen bekannten Umwandlungsverff. von *Eugenol* in *Isoeugenol* experimentell nachgeprüft u. kommen zu folgendem Ergebnis: Die vollständige Umwandlung gelingt durch 5 Minuten langes Schmelzen von Eugenol mit 11 Äquivalenten KOH bei 220° oder mit 8 Mol. KOH bei 220° innerhalb 40 Minuten unter mechan. Rühren. — Schmelzen mit NaOH bei 200—210° bewirkt geringe oder keine Umwandlung. — Gute Ausbeuten an Isoeugenol werden auch erhalten durch Schmelzen von Eugenol mit 4-facher Menge eines Gemisches von NaOH : KOH = 2 : 1 bei 210° (80 Minuten). Zugabe von Paraffinöl zu den Schmelzen ist ohne Einfluß auf die Umwandlung. — Nach D. R. P. 179848 (C. 1907. I. 434) soll Isoeugenol sich durch Erhitzen des K-Salzes des Eugenols in indifferentem Gas bilden. Vff. konnten die Angaben des Patents für Tempp. von 190 bis 220° in N-Atmosphäre nicht bestätigen. — Erhitzen von Eugenol im Autoklaven mit 3—4-fachem Gewicht KOH (als 50%ig. wss. Lsg.) wirkt ebenso wie Schmelzen mit festem KOH bei 220°. — Zur Best. der prozentualen Zus. eines Gemisches von Eugenol u. Isoeugenol haben Vff. folgende Tabelle ausgearbeitet:

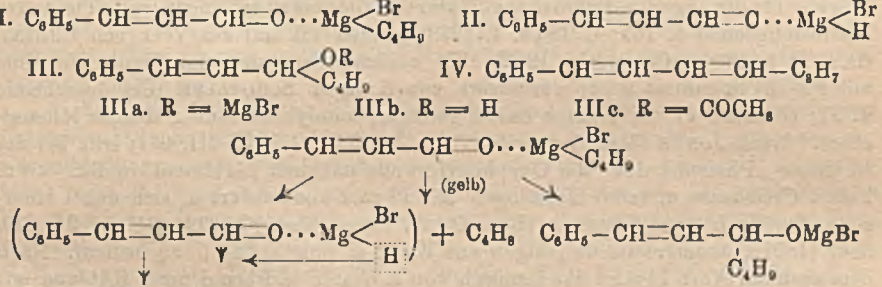
%-Gehalt der Mischung		n_D^{30}	%-Gehalt der Mischung		n_D^{30}
Eugenol	Isoeugenol		Eugenol	Isoeugenol	
100	—	1,536 64	39,5	60,5	1,558 19
89,3	10,7	1,540 74	29,7	70,3	1,561 76
79,5	20,5	1,544 06	25,6	74,4	1,563 20
69,1	30,9	1,547 64	19,5	80,5	1,565 41
65,3	34,7	1,549 11	15,02	84,98	1,567 09
59,8	40,2	1,551 42	9,8	90,2	1,568 88
55,4	44,6	1,552 54	—	100	1,572 37
49,6	50,4	1,554 38			

(Journ. of the Indian Inst. of Science 6. 241—55. Bangalore, Ind. Inst. of Science.) HABERLAND.

Germaine Cauquil, *Über die Veresterung einiger Homologen des Cyclohexanols.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 323; C. 1924. I. 1773.) In Fortsetzung der früheren Verss. wurden *m-* u. *p-Methylcyclohexanol* sowie *o-Äthylcyclohexanol* mit CH_3COOH verestert. Die auch hier nach 110 Stdn. erreichten Grenzwerte betragen 53,10, 54,13 u. 49,21%. In derselben Reihenfolge wurde berechnet: k_1 = 0,0220, k_2 = 0,0171; 0,0211 u. 0,0151; sowie 0,0208 u. 0,0221. Ein Vergleich der Grenzwerte der Veresterung dieser u. der l. c. erwähnten Verbb. ergibt, daß in Cyclohexanol Substitution eines H durch CH_3 in o-Stellung den Grenzwert um 5,79, in m-Stellung um 2,54, in p-Stellung um 1,50% erniedrigt. Einen ähnlichen erniedrigenden Einfluß (6,43%) hat Substitution von C_2H_5 in o-Stellung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1538—40.) HABERLAND.

K. Hess und **Werner Wustrow**, *Über die Verbindungen der Alkylmagnesiumhalogenide mit Carbonylkörpern und über die reduzierende Wirkung des Grignard-Reagens.* II. (I. vgl. HESS u. RHEINBOLDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2043; C. 1921. III. 1347.) Durch Einw. von *Isobutyl-Mg-Halogenid* auf *Crotonaldehyd* u. *Zimtaldehyd* wurden die betreffenden Alkohole erhalten. Bei tiefer Temp. bildet

sich aus Zimtaldehyd u. der Grignardverb. ein Anlagerungsprod., dem Vff. Konst. I. geben. Die Verb. gibt in Ä. mit W. zers. *Isobutylcinnamylcarbinol*, beim Erwärmen mit Ä. wird *Isobutylen* abgespalten, die danach zurückbleibende *Verb.* C_9H_9OMgBr (II) gibt bei Zers. mit W. Zimtalkohol. Daß der Anlagerungsverb. nicht Konst. IIIa. zukommt, ergibt sich aus dem Verb. dieser Verb. IIIa., die aus C_2H_5MgBr u. Styrylisobutylcarbinol darstellbar ist; dieses Prod. spaltet beim Erwärmen kein Butylen ab, gibt mit W. den sekundären Alkohol IIIb. bezw. *1-Phenyl-5-methylhexadien-1,3* (IV.), beim Behandeln mit CH_3COCl entsteht nicht wie bei I. Zimtaldehyd, sondern Verb. IIIc. oder IV. Einw. von CH_3COCl auf II. gibt *Zimtalkoholacetat*, es muß demnach in II. bereits das Mg-Alkoholat des Zimtalkohols vorliegen. — Farbe (kanariengelb) u. Eigenschaften der Anlagerungsverb. stellen sie in eine Reihe mit den Metallsalzverbb. aus Carbonylkörpern u. Neutralsalzen, so daß man, in Anlehnung an die PFEIFFERsche Formulierung das Verh. von I. durch das unten stehende Schema wiedergeben kann. Der Zerfall von I. in ungesätt. KW-stoff u. Zimtalkoholat ist ein Beispiel einer Wasserstoffdismutation zu Hydrierungs- u. Dehydrierungsprod.



Versuche. Umsetzung von Crotonaldehyd mit C_2H_5MgBr lieferte *Hexen-2-ol-4*, mit sek. n.-C_4H_9MgBr entstand neben wenig *Crotonalkohol* hauptsächlich *5-Methylhepten-2-ol-4*, $C_8H_{16}O$, farbloses, leicht bewegliches Öl, Kp.$_{18}$ 69—70°, D.$^{20}_4$ 0,8473, n_α^{20} = 1,43911, n_D^{20} = 1,44113, n_β^{20} = 1,44917, n_γ^{20} = 1,45446. — *α^{18}-Naphthylurethan des Crotonalkohols*, $C_{15}H_{15}NO_2$, an Lg. Nadeln, F. 89°. Neben Crotonalkohol wurde im Kolbenrückstand bei einem Vers. *Dicrotyläther* (?) gefunden, ölig, Kp.$_{14}$ 59—60°. Die beste Ausbeute an *Crotonalkohol*, C_4H_8O, wurde erhalten durch Einw. von primärem Isobutyl-MgBr auf den Aldehyd in Phenetol + PAe.-Lsg.; Kp.$_{764}$ 118°, D.$^{20}_4$ 0,8539, D.$^0_4$ 0,8725, n_α^{20} = 1,41898. n_D^{20} = 1,42403, n_β^{20} = 1,43156, n_γ^{20} = 1,43705; durch 1-std. Kochen des Reaktionsgemisches konnte die Abspaltung von *Isobutylen* nachgewiesen werden, identifiziert als *Dibromid*, Kp.$_{12}$ 47—49°, ferner entstand *6-Methylhepten-2-ol-4*. — Einw. von Cyclohexyl-MgCl auf Crotonaldehyd ergab nur *Propenylcyclohexylcarbinol*, $C_{10}H_{18}O$, würzig riechendes Öl, Kp.$_{13}$ 98—100°, D.$^{14,5}_4$ 0,9225, n_α^{16} = 1,47623, n_D^{16} = 1,47987, n_β^{16} = 1,48635, n_γ^{16} = 1,49245. — *Verb.* $C_6H_5CH:CHCHO\cdots MgBrC_2H_5$ aus Zimtaldehyd in Ä. + C_2H_5MgBr bei —15°, gelblichgrünes Pulver, beim Zerlegen zerfallend in *Äthylcinnamylcarbinol*, $C_{11}H_{14}O$, Kp.$_{18}$ 139—140°, D.$^{18}_4$ 1,0057, $n_\alpha^{18,5}$ = 1,55782, $n_D^{18,5}$ = 1,56341, $n_\beta^{18,5}$ = 1,58354, $n_\gamma^{18,5}$ = 1,59735, spaltet beim Erwärmen *Äthylen* ab, der Rückstand ist harzig. — *Verb.* $C_6H_5CH:CH\cdot CHO\cdots MgBrC_4H_9$ (I.), aus Isobutyl-MgBr; durch k. NH_4Cl-Lsg. zers. entsteht *Isobutylcinnamylcarbinol*, $C_{13}H_{18}O$, aus PAe. Nadeln, F. 37°, Kp.$_{15}$ 160—162°; *Benzoesäureester*, $C_{20}H_{22}O_2$, aus PAe. oder A. Prismen, F. 59—60°. — *Verb.* $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH_2OMgBr$ (II.), aus I. durch Erwärmen über sd. CH_3OH im Vakuum unter Abspaltung von *Butylen*; Zers. von I. durch sd. Ä. liefert *Zimtalkohol*, verunreinigt durch nebenher gebildete

geringe Mengen *1-Phenyl-5-methylhexadien-1,3.* — Zerlegung des analog (I.) aus C_4H_9MgCl gebildeten Anlagerungsprod. durch Stehenlassen mit CH_3COCl gab 40% Aldehyd zurück neben 1-Phenyl-5-methylhexadien-1,3. Bei gleicher Zerlegung von I. wurde ebenfalls Zimtaldehyd neben Br-haltigem Prod. erhalten. — Das durch Einw. von C_2H_5MgBr auf Isobutylcinnamylalkohol erhaltene MgBr-Alkoholat gibt bei 2-std. Erhitzen auf 55° kein Butylen ab; beim Zerlegen wird neben (IV.) unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Behandlung des MgCl-Alkoholats mit CH_3COCl liefert neben (IV.) auch *Isobutylcinnamylcarbinolacetat* (IIIc.). — Das analog II. aus I. hergestellte Cl-haltige Prod. liefert beim Zers. mit CH_3COCl ein Gemisch aus *Zimtalkoholacetat*, $C_{11}H_{12}O_2$, u. IV. Ersteres wurde zu Vergleichszwecken synthet. dargestellt durch Einw. von CH_3COCl auf das MgCl-Alkoholat des Zimtalkohols, es war ölig, Geruch angenehm aromat., Kp.$_{18}$ 140—141°, D.$^{12}_4$ 1,0567, n_α^{12} = 1,53690, n_D^{12} = 1,54415, n_β^{12} = 1,55915, n_γ^{12} = 1,57267. (LIEBIGS Ann. **437**. 256—73. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Ch.) HABERLAND.

Walther Schrauth und Kurt Quasebarth, *Über die Kondensation cyclischer Hexene mit Phenol.* (*Ein Beitrag zur chemischen Struktur des Lignins.*) Um weitere Beweise für die ungesätt.-hydroaromat. Natur des *Lignins* zu erbringen (vgl. SCHRAUTH, Brennstoffchemie **4**. 161; C. **1924**. I. 1293), greifen Vff. auf das Verf. von BÜHLER (D. R. P. 94467 u. Chem.-Ztg. **1903**. 138) zurück, nach dem das Lignin aus Holz mit Phenol extrahiert wird, verbessert von KALB u. SCHOELLER (Cellulosechemie **4**. 37; C. **1923**. IV. 217) durch Zusatz geringer, katalyt. wirkender Mengen Mineralsäure. Nach JONAS (Ztschr. f. angew. Ch. **34**. 289; C. **1921**. III. 954) tritt bei der B. dieser „Phenollignine" die Oxyphenylgruppe mit dem Ligninmol. in Rk. — Vff. haben *Cyclohexen* u. seine Homologen mit Phenol kondensiert u. sich dabei einerseits des Verf. von KOENIGS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 3144 [1890]. **24**. 179. 3889 [1891]), andererseits desjenigen von KALB u. SCHOELLER (l. c.) bedient. Nach dem ersteren (Verf. I.) wird das Gemisch von KW-stoff u. Phenol unter Kühlung mit einer Mischung gleicher Teile konz. H_2SO_4 u. Eg. versetzt, 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, darauf mit W. u. Soda gewaschen u. dest. Nach dem letzteren (Verf. II.) wird mit konz. HCl meist 5 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Ohne Katalysator reagiert Cyclohexen nicht, gibt aber nach Verf. I. ca. 17% *p-Cyclohexylphenol*, nach dem weniger wirksamen Verf. II. 5% derselben Verb. neben 7,5% *Phenylcyclohexyläther*. Die *Methylcyclohexene* liefern nach Verf. I. bereits 50 bis 55% phenol. Prod., nach Verf. II. ca. 20% (neben dem isomeren Äther). Bemerkenswert ist, daß aus den 3 isomeren KW-stoffen das gleiche Prod. entsteht. *1,3-Dimethyl-Δ^5-cyclohexen* u. *Oktahydronaphthalin* reagieren nach Verf. I. zu heftig (Verharzung) u. geben nach Verf. II. 62 bezw. 70% phenol. Prodd. Aus *Pinen* u. *Limonen* wurden sogar 86% allerdings harzige Prodd. erhalten. — Nach diesen Verss. beruht offenbar die Fähigkeit des Lignins, mit Phenol (+ Säure) in Lsg. zu gehen, auf einer spezif. Eigenschaft des substituierten Tetrahydrobenzolringes, wodurch die früher für Lignin vorgeschlagenen ungesätt.-alicycl. Formelbilder eine neue Stütze erhalten.

p-Cyclohexylphenol. Aus Hexahydrotoluol, F. 130°. — *Phenylcyclohexyläther*, $C_{12}H_{16}O$. Angenehm riechende Fl., Kp.$_{10}$ 125—127°. — *p-Methylcyclohexylphenol*, $C_{13}H_{18}O$. Nädelchen aus Hexahydrotoluol oder PAe., F. 112,5°, ll. Na-Salz, Blättchen. $FeCl_3$ färbt nicht. — *Phenyl-[methylcyclohexyl]-äther*, $C_{13}H_{18}O$. Angenehm riechendes Öl, Kp$_{8,5}$ 129—130°, D.$^{20}_4$ 0,9857, ll. — *1,3-Dimethyl-Δ^5-cyclohexen.* Aus dem durch Hydrieren von 1,3-Xylenol-5 gewonnenen 1,3-Dimethylcyclohexanol-5 (Kp. 184—186°) u. $ZnCl_2$. Kp. 124—126°. — *p-Dimethylcyclohexylphenol*, $C_{14}H_{20}O$. Nadeln aus PAe., F. 68—73° (Stereoisomere?), ll. Färbung bei der Liebermannschen Rk. erst braun, dann schön grün. $FeCl_3$ färbt nicht. Na-Salz, Blättchen, seifenähnlich. — *Dekahydronaphthylphenol*, $C_{16}H_{22}O$. Nadeln aus PAe., F. 127—128°,

meist ll. Na-Salz, Blättchen, seifenähnlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 854 bis 858.) LINDENBAUM.

Walther Schrauth und **Wilhelm Wege**, *Notiz über den Cyclohexyläther.* Derselbe wird leicht durch Hydrieren des Phenylcyclohexyläthers (vorst. Ref.) mit Ni bei 165—170° unter 10—15 Atm. erhalten. Fl., Kp. 239—240°, D^{20}_4 0,9241, übereinstimmend mit WILLSTÄTTER u. HATT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 1466; C. **1912**. II. 247), abweichend von IPATJEW u. PHILIPOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41** 1001; C. **1908**. II. 327). Letztere hatten offenbar durch Umlagerung gebildetes o-Cyclohexylcyclohexanol in Händen (vgl. SRCHAUTH, WEGE u. DANNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 260; C 1923. I. 656). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 858.) LINDENBAUM.

K. Sławiński, *Über anormale Erscheinungen in der Gruppe der Terpenverbindungen im Lichte der erweiterten Thieleschen Theorie.* Die Ableitung einiger Terpenderivv., z. B. von *Sobrerol*, *Terpineol* usw. vom *Pinen* u. die B. von *Borneol* u. von *Camphencamphersäure* aus *Camphen* läßt sich restlos erklären, wenn man annimmt, daß der Ring im *konjugierten System* eine analoge Rolle spielen kann, wie zwei konjugierte *Äthylenbindungen.* (Roczniki Chemji 3 200—5. 1923 Wilna, Univ.) SCHÖ.

M. Dominikiewicz, *Katalytische Reduktion des Thymols zu Menthol.* Die nach SABATIER durchgeführte katalyt. Red. des Thymols mit Ni u. H_2 findet bei 300 bis 350° statt. 30 g *Thymol* ergaben 10 g *Menthol* u. 10 g *Hexahydrocymol.* (Roczniki Farmacji **2**. 28—32.) SCHÖNFELD.

A. Kötz und **Th. Steche**, *Über die stufenweise Oxydation des Citronellols und Geraniols.* Die Konst. des *Citronellols* u. *Geraniols* ist hinsichtlich der Lage der Doppelbindungen noch ungeklärt, d. h. ob ihnen die Formeln I. bezw. III. (Limonenform) oder II. bezw. IV. (Terpinolenform) zuzuschreiben ist. Vff haben diese Frage auf dem Wege der stufenweisen Oxydation der Doppelbindungen zu lösen versucht. — I. (II.) wird mit Benzoepersäure in Chlf. bei 0° glatt zu *Oxidocitronellol*, $C_{10}H_{20}O_2$, oxydiert. Dickfl., in W. wl. Öl, $Kp._{18}$ 139—140°, $D.^{20}_4$ 0,9439, n_D^{20} = 1,45519, M = 49,519 (ber. 49,346). — Diese Verb. wird durch Schütteln mit sehr verd. H_2SO_4 zum bekannten *Dioxycitronellol*, $C_{10}H_{22}O_3$, hydratisiert. Sehr dickes, in W. mäßig l. Öl, $Kp._{18}$ 188—189°, $D.^{20}_4$ 1,0336, n_D^{20} = 1,48766, M = 52,995 (ber. 52,952). — Die Oxydation des letzteren mit alkal. $KMnO_4$ bei 0° lieferte mit 77% Ausbeute eine Rohsäure, in der die *α-Oxy-α,β'-dimethylkorksäure* (V.) vorliegen muß. Sie spaltet leicht *Ameisensäure* ab, konnte aber weder selbst noch in Form ihres Spaltprod. (*β*-Methyl-ε-acetylcapronsäure) charakterisiert werden. — Bei der Oxydation des Dioxycitronellols mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 wurden *Essigsäure*, *β-Methyladipinsäure* (F. 86°, als Ag-Salz analysiert) u. wenig *Aceton* nachgewiesen. — III. (IV.) selbst gibt bei der Oxydation nur sirupöse Prodd., daher wurde das Acetat mit $KMnO_4$ in Aceton unter Eiskühlung u. Durchleiten von CO_2 oxydiert. Das Hauptreaktionsprod. (Ausbeute 55—60%), das mit Dichloräthylen ausgezogen werden muß, ist *Oxidodioxygeranylacetat*, $C_{12}H_{22}O_5$. Krystalle aus CH_3OH + Ä., F. 106 bis 106,5°, ll. außer in Ä., PAe. — Von k. ½-n. KOH wird es verseift zum *Oxidodioxygeraniol*, $C_{10}H_{20}O_4$. Aus Ä., F. 99°. Nicht ident. mit 2 von PRILESCHAJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **44**. 617; C. **1912**. II. 2090) beschriebenen isomeren Verbb. Ein Tetraoxygeraniol scheint nicht existenzfähig zu sein. — Die Weiteroxydation der vorigen Verb. mit eiskaltem alkal. $KMnO_4$ lieferte eine Rohsäure, in der die *α,α',β'-Trioxy-α,β'-dimethylkorksäure* (VI.) anzunehmen ist. Sie spaltet

I. $CH_2{=}C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$,
II. $CH_3-C(CH_3){=}CH-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2OH$,
III. $CH_2{=}C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2OH$,
IV. $CH_3-C(CH_3){=}CH-CH_2-CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2OH$,
V. $HO_2C-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CO_2H$,
VI. $HO_2C-C(CH_3)(OH)-CH_2-CH_2-CH_2-C(CH_3)(OH)-CHOH-CO_2H$.

noch leichter als V. *Ameisensäure* ab, u. der Rückstand gibt ein *Phenylhydrazon*, das aus Pyridin in silberglänzenden Nadeln, F. 166—167°, krystallisiert. Zu dem gleichen Ergebnis führte die $KMnO_4$-Oxydation des nach Prileschajew (l. c.) dargestellten *Geranioldioxyds*, das zuvor mit verd. H_2SO_4 hydratisiert wird, u. auch des Geraniols selbst. — Obwohl es nicht gelang, die Natur der Zwischenprodd. einwandfrei festzustellen, geht aus der B. der CH_2O_2 unzweifelhaft hervor, daß sowohl dem Citronellol als auch dem Geraniol, dem man bisher die reine Terpinolenform zuschrieb, mindestens teilweise die Limonenform zukommt. Ob diese ausschließlich oder ein Gemisch beider Formen vorliegt, bleibt eine offene Frage. (Journ. f. prakt. Ch. **107**. 193—210. Göttingen, Univ.) Lindenbaum.

Karl Ziegler und **Berthold Schnell**, *Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs. II. Die Umwandlung von Äthern tertiärer Alkohole in organische Kaliumverbindungen und sechsfach substituierte Äthanderivate.* (I. vgl. Ziegler, Liebigs Ann. **434**. 34; C. **1924**. I. 45.) Aus den *Methyläthern* des 1. *Diphenylmethylcarbinols*, 2. *Diphenyläthylcarbinols*, 3. *Diphenylbenzylcarbinols*, 4. *Diphenylcyclohexylcarbinols* wurden die komplexen K-Verbb. dargestellt, um aus ihnen die sechsfach substituierten Äthanderivv. zu bereiten. Neben der von Schlenk u. Marcus (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**. 1666; C. **1914**. II. 484) angegebenen Methode der Oxydation solcher K-Verbb. nach: $2RK + O_2 = K_2O_2 + R - R$, die mäßige Ausbeuten gab, wurde vorzugsweise die Umwandlung genannter K-Verbb. mit *Tetramethyläthylenbromid*, $(CH_3)_2CBr \cdot CBr(CH_3)_2$, zur Darst. der KW-stoffe angewandt. Es wurden so erhalten: I. *Tetraphenyldimethyl-*, II. *-diäthyl-* u. III. *-dibenzyläthan*. Der KW-stoff I. zerfällt bei 100° in CCl_4-Lsg. in *1,1-Diphenyläthan* u. *1,1-Diphenyläthylen*; dieselben Zerfallserscheinungen zeigen sich ausgeprägter bei II., so daß zu seiner Isolierung schnelles Arbeiten bei tiefen Tempp. erforderlich ist. Noch leichter zerfällt III.; es gelang nicht, diesen KW-stoff zu isolieren, die harzigen Prodd., die aus den ihn enthaltenden Lsgg. gewonnen wurden, waren anscheinend Gemenge der Zerfallsprodd. *1,1,2-Triphenyläthan* u. *Triphenyläthylen*, $(C_6H_5)_2C{=}CHC_6H_5$. Diese Zerfallserscheinungen stehen scheinbar im Widerspruch mit den valenztheoret. Anschauungen von Meerwein (Liebigs Ann. **419**. 121; C. **1920**. I. 153) u. Skraup (Liebigs Ann. **419**. 1; C. **1919**. III. 880), nach denen von den drei Resten CH_3, C_2H_5, $CH_2C_6H_5$ die CH_3-Gruppe die stärkste Valenzbeanspruchung besitzen, Verb. I. also am leichtesten zerfallen müßte. Dieser Widerspruch besteht jedoch nicht, wenn man annimmt, daß die geringere Dissoziation von II. gegenüber der von I. durch die größere Neigung zur Disproportionierung überkompensiert wird. Besteht die Disproportionierung (vgl. Wieland, Liebigs Ann. **392**. 129; C. **1912**. II. 2071) bei diesen Verbb. in einem Übergreifen der freien Valenz auf das benachbarte C-Atom unter Absprengung eines H-Atoms, das ein anderes Radikal hydriert, so wird bei Radikalen der Form $(C_6H_5)_2C \cdot CH_2 \cdot R$ die Neigung zur Disproportionierung bestimmt sein durch die Beweglichkeit der beiden H, die wieder abhängig von R ist, u. da der Affinitätswert von R in der Reihenfolge H, CH_3, C_6H_5 zunimmt, stimmen die gefundenen Ergebnisse mit denen von Meerwein u. Skraup überein. Daß der Einfluß der $C_6H_5CH_2$-Gruppe auf die Dissoziationsfähigkeit eines Äthans gering ist, so daß keine Radikale entstehen u. auch die Disproportionierung ausbleibt, zeigt sich darin, daß beim *1,2-Diphenyl-1,1,2,2-tetrabenzyläthan* in Lsg. kein Zerfall feststellbar ist.

Ein Vergleich des hypothet. *Diphenyläthylmethyls*, $(C_6H_5)_2C \cdot CH_2CH_3$, mit dem in der ersten Mitt. beschriebenen *Tetraphenylallyl*, $(C_6H_5)_2C \cdot CH : C(C_6H_5)_2$, das überhaupt keine Neigung zur Disproportionierung zeigt, ergibt, daß der hierzu er-

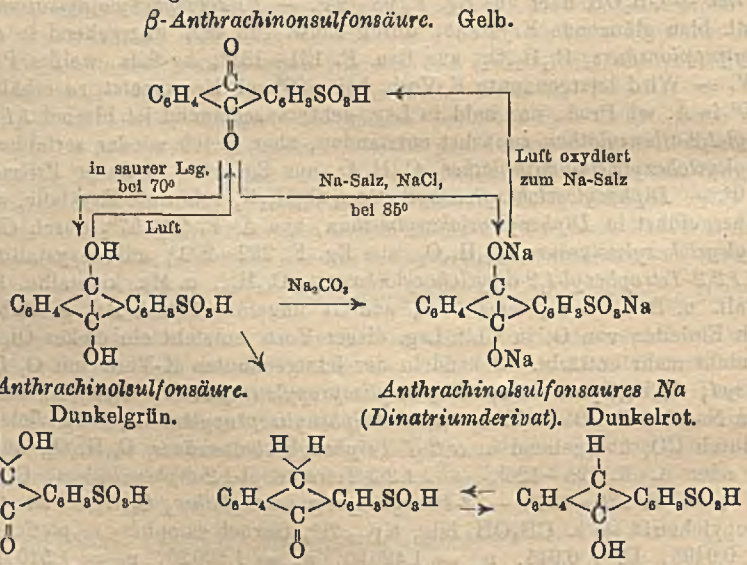
forderliche H in α-Stellung zur freien Valenz in letzterer Verb. viel fester gebunden ist als in der vorigen, die Festigkeit der C—H-Bindung muß am doppelt gebundenen C-Atom größer sein, als am gesätt. aliphat. Diese Feststellung führt somit auch hierbei zur „Additionsauffassung" der Substitutionsrkk. aromat. KW-stoffe, denn es ist nicht denkbar, daß die an einen C=C-Komplex fester gebundenen H-Atome leichter substituierbar sein sollen, als die locker gebundenen in aliphat. KW-stoffen.

Weitere Unterss. der Vff. über die Spaltbarkeit der Äther tertiärer Carbinole durch K ergaben, daß zur Durchführung dieser Rk. mindestens eine am zentralen C sitzende C_6H_5-Gruppe erforderlich ist. Die *Methyläther des Phenyldibenzylcarbinols* u. *Phenyldimethylcarbinols* lassen sich leicht spalten, während *Tertiärbutylmethyläther*, sowie *Terpineol-* u. *Camphenhydratmethyläther* nicht durch K angegriffen werden.

Versuche. *1,1-Diphenyläthylmethyläther*, $C_{15}H_{16}O$, aus dem Carbinol in k. CH_3OH, 2% H_2SO_4 enthaltend; aus auf —20° abgekühltem CH_3OH weiße Nädelchen, F. 35—36°, Kp.$_{12}$ 140°, ll. in organ. Nadeln, außer CH_3OH. — *1,1-Diphenyläthylkalium* aus vorigem in Ä + K-Pulver (N_2-Atmosphäre), ziegelrotes Pulver; durch Einleiten von CO_2 in seine äth. Suspension entsteht *α,α-Diphenylpropionsäure*, aus A. oder Bzn. F. 172°. — *1,2,2-Triphenylpropan*, $C_{21}H_{20}$, aus der K-Verb. + $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, aus Bzl. + A. Prismen, F. 116—117°. — *2,2,3,3-Tetraphenylbutan* (*1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-dimethyläthan*), $C_{28}H_{26}$, aus vorher genannter K-Verb. (durch Eiswasser gekühlt) + Tetramethyläthylenbromid in Ä., aus Bzl. + A. F. 126—127°, ll. in Bzl., l. in Ä., wl. in A. Durch 4-std. Erhitzen einer Lsg. in CCl_4 auf 100° im zugeschmolzenen Röhrchen wurde nach Zugabe von Br *β,β-Diphenylvinylbromid*, F. 40°, erhalten. — *1,1-Diphenylpropylmethyläther*, $C_{16}H_{18}O$, aus CH_3OH weiße Blättchen, F. 68—69°. — *1,1-Diphenylpropylkalium*, aus vorigem durch Spalten mit K-Na-Legierung (5 Tle. K, 1 Tl. Na), rotes Öl, durch Einleiten von CO_2 übergehend in *α,α-Diphenylbuttersäure*, aus Bzn. Nadeln, F. 170—172°; Ag-Salz, $C_{16}H_{15}O_2Ag$. — *3,3,4,4-Tetraphenylhexan* (*1,1,2,2 Tetraphenyl-1,2-diäthyläthan*), $C_{30}H_{30}$, aus Chlf. + A. F. 85—86°. — *1,1,2-Triphenyläthylmethyläther*, $C_{21}H_{20}O$, aus Ä. flache Prismen, aus Bzl. + CH_3OH oder aus Eg. F. 93—94°. — *1,1,2-Triphenyläthylkalium*, braune, metall. blau glänzende Krystalle, durch Einw. von CO_2 übergehend in *α,α,β-Triphenylpropionsäure*, $C_{21}H_{18}O_2$, aus Bzn. F. 131—132°; Ag-Salz, weißes Pulver, wl. in W. — Wird letztgenannte K-Verb. bei —80° mit Br versetzt, so erhält man ein bei 0° in Ä. wl. Prod., das bald in Lsg. geht; anscheinend ist hierbei *1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-dibenzyläthan* zunächst entstanden, aber gleich wieder zerfallen. — *Diphenylcyclohexylmethylmethyläther*, $C_{20}H_{24}O$, aus Eg. oder A. flache Prismen, F. 69 bis 70°. — *Diphenylcyclohexylmethylkalium*, $C_{19}H_{21}K$, rubinrote Krystalle, wird durch A. übergeführt in *Diphenylcyclohexylmethan*, aus A F. 56—57°, durch CO_2 in *Diphenylcyclohexylessigsäure*, $C_{20}H_{22}O_2$, aus Eg. F. 202—203°, mikrokrystallin. Pulver. — *1,1,2,2-Tetraphenyl-1,2-dicyclohexyläthan* (?), $C_{38}H_{42}$, u. Mk. krystallin. Pulver, l. in Chlf. u. Bromoform, sonst wl., addiert ungefähr 1 Mol. Br, entfärbt Jodlsg., durch Einleiten von O_2 in Chlf.-Lsg. dieser Verb. entsteht ein dickes Öl, das Jodlsg. nicht mehr entfärbt. Behandeln der letztgenannten K-Verb. mit O_2 führt zum *Peroxyd*, $C_{38}H_{42}O_2$ — *1,2,3-Triphenylisopropylmethyläther*, $C_{22}H_{22}O$, aus CH_3OH weiße Nadeln, F. 105—106°. — *1,2,3-Triphenylisopropylkalium*, braunviolett, wl. in Ä., durch CO_2 übergehend in *α,β,β'-Triphenylisobuttersäure*, $C_{22}H_{20}O_2$, aus Bzl. + Bzn. oder A. F. 125—126°. — *1,1,2,2-Tetrabenzyl-1,2-diphenyläthan*, $C_{42}H_{38}$, aus Chlf. + A. F. 126—127°. — *2-Phenylisopropylmethyläther*, $C_{10}H_{14}O$, aus 2-Phenylisopropylchlorid + k. CH_3OH, ölig, Kp$_{18}$ 78°, Geruch campher- u. pfefferminzartig, D.$^{15}_4$ 0,9495, D.$^{20}_4$ 0,945, n_α = 1,49620, n_D = 1,50020, n_β = 1,51018, n_γ = 1,51888 bei 15,4°, n_α^{20} = 1,4941, n_D^{20} = 1,4981. — *2-Phenylisopropylkalium*, tiefrot, ll. in Ä., durch CO_2 übergehend in *α-Phenylisobuttersäure*, F. 77—78°, Ag-Salz, $C_{10}H_{11}O_2Ag$. (Liebigs Ann. 437. 227—55. Marburg, Univ.) Haberland.

K. A. Hofmann, Fridolin Hartmann und Friedrich Kroll, *Hydroxylamin, Hydrazin und ihre Abkömmlinge als „Oxydationsmittel" bei der Indulinbildung.* (Vgl. S. 289.) $C_6H_5NH_2$, α- u. β-$C_{10}H_7NH_2$, sowie andere *Arylamine* werden von NH_2OH, *HCl* zu *Indulinen* oxydiert. C_6H_5NHOH gibt mit Anilin nach vorausgehender Azopheninbildung ebenfalls *Induline* (*3B u. 6B*). Als O_2-abgebende Mittel können die Azine nicht angesehen werden; der Oxydationsvorgang ist auf eine Dehydrierung der Arylamine zurückzuführen. Wie S. 289 dargelegt, führt die Zers. der Azine unter dem Einfluß starker Säuren zur größtmöglichen NH_4-Salzbildung, wofür aus anderen Moll., in diesem Falle aus den Arylaminen, H entnommen werden muß; die Arylamine werden mithin oxydiert; das NH_2OH wirkt als Wasserstoffacceptor. — Freies Anilin wirkt auf NH_2OH, HCl säureentziehend, beim Erwärmen findet eine Zers. des NH_2OH nach der S. 289 angegebenen Art statt. (Bei Anwendung von $C_6H_5NH_2$, HCl u. Erwärmen auf 160°.) Die günstigste Mischung zur Darst. von *Indulin 3B*, $C_{36}H_{28}N_5Cl$, u. *Indulin 6B* ist 1 $C_6H_5NH_2$, HCl : 1 NH_2OH, HCl. Im Gegensatz zur üblichen Indulinschmelze entsteht hierbei hauptsächlich Indulin 3B. Die beiden Induline bilden sich ferner nach der von BAMBERGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1504 [1898]) beschriebenen Einw. von C_6H_5-NHOH auf $C_6H_5NH_2$ u. $C_6H_5NH_2$, HCl, wobei beim Arbeiten unter Luftzutritt die Ausbeute erheblich gesteigert wird. Das gleiche Verh. zeigt *Hydrazobenzol* u. N_2H_4, H_2O; auch mit $C_6H_5NHNH_2$, *HCl* entstehen indulinähnliche Kondensationsprodd. — Durch Erhitzen von α-Naphthylamin u. HCl, NH_2OH (am besten zur Vermeidung von Überhitzen geringer Überschuß an $C_{10}H_7NH_2$) im CO_2-Strom entsteht bei 160° als Hauptprod. *Rosindulin*, $C_{50}H_{34}N_5Cl$; bessere Ausbeuten werden erhalten mit N_2H_4, HCl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 945—53. Berlin, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

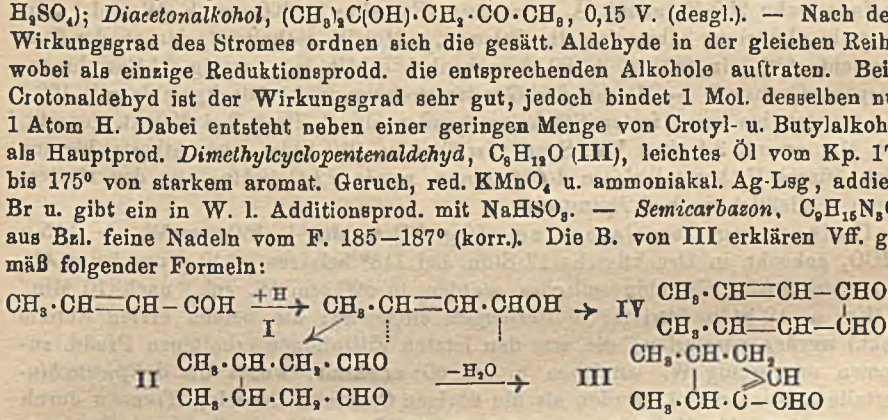
Alfred R. Ebberts mit Alexander Lowy, *Die elektrolytische Reduktion von β-Anthrachinonsulfonsäure.* Vff. kommt es darauf an, Zwischenprodd. festzustellen. Die Red. verläuft nach folgendem Schema:



(Trans. Amer. Electr. Soc. 45. 7 Seiten. Pittsburgh, Univ. Sep.) KIELHÖFER.

Harold Hibbert und **Roland R. Read**, *Studien über Reaktionen betreffend Kohlenhydrate und Polysaccharide.* VIII. *Die elektrolytische Reduktion von Carbonylderivaten.* (VII. Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 3124; C. **1924**. I. 2511.) Von der Annahme ausgehend, daß die Polymerisationsfähigkeit von Aldehyden bezw. Ketonen im engsten Zusammenhang mit der „Restvalenz" der CO-Gruppe steht, suchen Vff. diese Größe einer vergleichenden Messung zugänglich zu machen u. wählen zu diesem Zwecke die elektrolyt. Red. Als Maß für diese Restvalenz, d. h. für die Reduktionsfähigkeit der CO-Verbb., diente einerseits die Erniedrigung des Kathodenpotentials, andererseits der Wirkungsgrad des Stromes, d. h. die von der Substanz aufgenommene H-Menge: die von dem gleichen Strom im Coulometer entwickelte H-Menge. Die Erniedrigung des Kathodenpotentials erweist sich in der Tat abhängig von dem gesätt. oder ungesätt. Charakter, der Länge der C-Kette, der räumlichen Anordnung der Atome im Mol. u. der Natur der Substituenten, jedoch sind die Unterschiede verhältnismäßig klein, so daß feinere Strukturverschiedenheiten nicht zur Geltung kommen u. diese Methode für den beabsichtigten Zweck ungeeignet ist. Ihrer Anwendung auf die Zucker steht außerdem der Umstand im Wege, daß der Wirkungsgrad des Stromes in diesem Falle sehr rasch auf einen sehr niedrigen Wert abfällt.

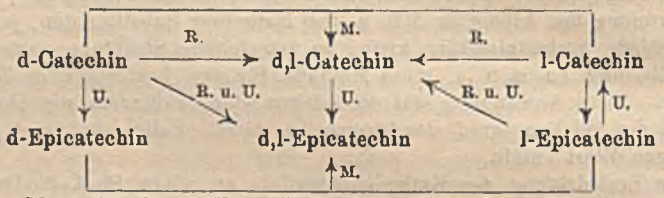
Für die Erniedrigung des Kathodenpotentials an reinen Pb-Kathoden in 2-n. H_2SO_4 (teils wss., teils alkoh.) bei einer Stromdichte von 0,016 Amp/cm², 12° u. Verwendung von 0,83-mol. Lsgg. der Substanz wurden folgende Werte erhalten: *Acetaldehyd* 0,30 V.; *Propionaldehyd* 0,30 V.; *Isobutyraldehyd* 0,17 V.; 0,24 V. (in 25%ig. alkoh. 2-n. H_2SO_4); *Butyraldehyd* 0,12 V.; 0,15 V. (in 25%ig. alkoh. 2-n. H_2SO_4); 0,19 (in 70%ig. alkoh. 2-n. H_2SO_4); *Heptaldehyd* 0,22 V. (in 70%ig. alkoh. 2-n. H_2SO_4); *Acetaldol* 0,25 V.; *Furfuraldehyd* 0,58 V.; *Crotonaldehyd* 0,58 V.; *Aceton* 0,06 V.; *Methyläthylketon* 0,06 V.; *Methylpropylketon* 0,04 V. (in 50%ig. alkoh. 2-n. H_2SO_4); *Diacetonalkohol*, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, 0,15 V. (desgl.). — Nach dem Wirkungsgrad des Stromes ordnen sich die gesätt. Aldehyde in der gleichen Reihe, wobei als einzige Reduktionsprodd. die entsprechenden Alkohole auftraten. Beim Crotonaldehyd ist der Wirkungsgrad sehr gut, jedoch bindet 1 Mol. desselben nur 1 Atom H. Dabei entsteht neben einer geringen Menge von Crotyl- u. Butylalkohol als Hauptprod. *Dimethylcyclopentenaldehyd*, $C_8H_{12}O$ (III), leichtes Öl vom Kp. 170 bis 175° von starkem aromat. Geruch, red. $KMnO_4$ u. ammoniakal. Ag-Lsg, addiert Br u. gibt ein in W. l. Additionsprod. mit $NaHSO_3$. — *Semicarbazon*, $C_9H_{15}N_3O$, aus Bzl. feine Nadeln vom F. 185—187° (korr.). Die B. von III erklären Vff. gemäß folgender Formeln:



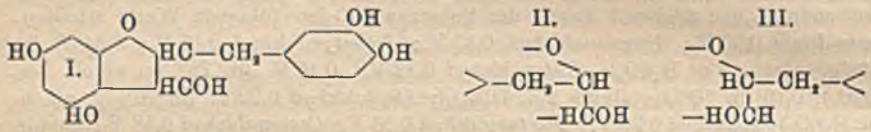
indem das zunächst entstehende labile Reduktionsprod. I zu dem Dialdehyd II polymerisiert, der dann unter Abspaltung von W. in III übergeht. Bei der Red. mit chem. Mitteln betätigt sich die andere Restvalenz von I unter B. von Dipropylidenglykol. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 983—99. New Haven [Conn.], Yale-Univ.) Ohle.

Karl Freudenberg und **Ludwig Purrmann**, *Raumisomere Catechine.* IV. (*16. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen*) (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1185; C. **1923**. III. 783. — 15. Mitt. vgl. Freudenberg, Orthner u. Fikentscher, Liebigs Ann. **436**. 286; C. **1924**. I. 2598.) Die Unters. einer Kernholzprobe der das *Acacatechin* liefernden Acacia catechu ergab, daß in ihr neben wenig *d,l-Catechin* hauptsächlich *l-Epicatechin* enthalten ist, daß mithin das

als Acacatechin bezeichnete Gerbstoffgemisch durch Umlagerung des l-Epicatechins bei der Eindickung der Extrakte entsteht. Die beiden natürlich vorkommenden Catechine, *d-Catechin* u. *l-Epicatechin* sind raumisomere Verbb.; nimmt man für ersteres Formel I. an, so entsprechen dem l-Epicatechin eventuell II. oder III. Die unten stehende Übersicht gibt eine Darst. der gegenseitigen Umwandlungen der beiden Prodd., die Tabelle die erneut nachgeprüften Eigenschaften der Derivv. Ein Vergleich der Eigenschaften der von PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 87. 398 [1905]) dargestellten Acacatechinderivv. mit neueren Ergebnissen zeigt, daß das PERKINsche Prod. größtenteils aus *d,l-Catechin*, untermischt mit l-Epicatechin bestanden haben muß. — Das von PERKIN u. YOSHITAKE (Journ. Chem. Soc. London 81. 1167 [1902]) aus Gambir erhaltene „*Catechin c*" konnten Vff. als *d-Epicatechin* identifizieren:



M. = Mischung, U = Umlagerung, R = Racemisierung.



Versuche. *l-Epicatechin* aus Acaciaholz: 1,5 kg feingemahlenes Kernholz von Acacia catechu 250 Stdn. mit Ä. extrahiert, Extrakte in 400 ccm h. W. gel., vom Quercetin abfiltriert; schwach gelbe Prismen, 4 Mol W. enthaltend, das an der Luft entweicht; $[\alpha]_{576}$ in 96%ig. A. 69,1°, nebenbei erhält man wenig d,l-Catechin u. amorphen Gerbstoff. — Darst. der *Gambircatechine*: 50 kg Blockgambir mit 100 l W. geknetet, bis keine festen Stücke vorhanden, ungel. Prod. bei 300 At. gepreßt, nach Mahlen mit 3-fachen Vol. Sand verrieben u. 240 Stdn. ausgeäthert; hieraus durch öfteres Umkrystallisieren *d-Catechin* u. wenig *d,l-Catechin*; aus den Mutterlaugen schließlich noch *d-Epicatechin*.

Umlagerung der Catechine. 50 g d-Catechin + 150 ccm W. + 0,15 g $KHCO_3$ gekocht, in Druckflasche 12 Stdn. bei 115° belassen. 140 g des beim Abkühlen erhaltenen Catechingemisches werden in 500 ccm W. gel., nach 10 Min., 60 Min. u. 12 Stdn. filtriert, Mutterlaugen eingeengt; die beiden ersten Anteile (inakt.) werden verworfen, die aus den letzten Filtrationen erhaltenen Prodd. zusammen mit wenig W. verrieben u. auf 60° erwärmt, wobei die *d-Epicatechin*krystalle langsamer gel. werden als die übrigen Catechine (Nadeln), Trennen durch Filtrieren; aus der Mutterlauge wie vorher 4 Krystallisate; die durch Drehung übereinstimmenden Teile werden vereinigt u. nochmals verarbeitet, die Endlaugen ausgeäthert u. der Drehung nach verteilt; *d-Epicatechin* $[\alpha]_{578}$ in 96%ig. A. = +68°; Gemisch 0 bis +6°. — Umlagerung von l-Epicatechin durch 10-std. Erhitzen in W. auf 115°; abgeschiedene Krystalle aus W. umkrystallisiert: *l-Catechin*, in A. inakt., in Aceton + W. (1 : 1) —17,7°; *Pentaacetylderiv.*, F. 131—132°; Mutterlauge enthält neben l-Epicatechin viel *d,l-Catechin*. — *Tetramethylmonobrom-d-catechin*, aus A. Nadeln, F. 172—173°; *Acetylderiv.*, F. 174—175°. — *d,l-Catechin*, Erweichen ab 130°, F. über 200°; Gemisch der Antipoden, F. 210°; langsam bei 30° krystallisiertes Prod., F. 212—214° ohne Sintern. — *Tetramethyl-d,l-catechin*, F. 142°. — *Tetramethylmonoacetyl-d,l-catechin*, aus CH_3OH Nadeln. — *Tetramethyl-*

	Catechin			Epicatechin		
	d	l	d,l	d	l	d,l
Krystallform	Nadeln	Nadeln	Nadeln	Prismen	Prismen	Prismen u. Nadeln
F.	mit W. 93—95°	mit W. 93—95°	212—214°	245°	245°	224—226°
Krystallwasser	0 oder 4 aq	0 oder 4 aq	3 aq	4 aq	4 aq	Prismen 4, Nadeln 1 aq
$[\alpha]_{578}$ in A.	±0, $[\alpha]_{546}$ = —2	±0, $[\alpha]_{546}$ = —2	—	+68,9 (7%)	—68,2 (6%)	—
in wss. Aceton	+17,1 (9%)	—16,8 (3%)	—	+59,9 (4%)	—59,0 (4%)	—
Pentaacetylverb., F.	131—132°	131—132°	164—165°	151—152°	151—152°	169°
$[\alpha]_{578}$*)	+40,6 (3%)	—40,3 (2%)	—	—15,5 (3%)	—14,9 (2%)	—
Tetramethyl, F.	143—144°	143—144°	142°	153—154°	153—154°	141—142°
$[\alpha]_{578}$	—13,4 (3%)	+13,9 (3%)	—	—61,5 (2%)	—61,5 (4%)	—
Pentamethyl, F.	90—91°	90—91°	110—111°	—	93—94°	—
$[\alpha]_{578}$	+3,3 (1%)	+7,9 (5%)	—	—	—93,8 (2%)	—
Tetramethylacetyl, F.	95—96°	95—96°	134—135°	91—92°	91—92°	160—161°
$[\alpha]_{578}$	+6,8 (10%)	—6,6 (3%)	—	+71,6 (7%)	—71,2 (5%)	—
Tetramethyltoluolsulfo-, F.	86—87°	86—87°	156—157°	—	—	—
$[\alpha]_{578}$	+22,7 (9%)	—22,7 (8%)	—	—	—	—
Pentabenzoyl-, F.	167—169°	167—169°	181—182°	nicht krystallisierend		—
$[\alpha]_{578}$	+56,7 (6%)	—56,3 (5%)	—	—	—	—
Tetramethylbrom-, F.	172—173°	—	184—185° (Zers.)	—	—	—
$[\alpha]_{578}$	—70,0 (2%)	—	—	—	—	—
$[\alpha]_{546}$	—82,9 (2%)	—	—	—	—	—
Tetramethylbromacetyl-, F.	174—175°	—	138—139°	—	—	—
$[\alpha]_{578}$	—95,4 (2%)	—	—	—	—	—
$[\alpha]_{546}$	—102,7 (2%)	—	—	—	—	—

*) wie die übrigen [α]-Werte in Acetylentetrachlorid bei 16—19°.

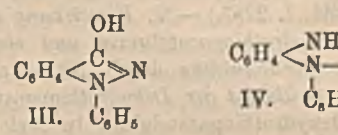
toluolsulfo-d,l-catechin, F. 156—157°. — *Pentamethyl-d,l-catechin* aus A. Nadeln. — *Tetramethylmonoacetyl-d-epicatechin*, $C_{17}H_{18}O_4(OCH_3)_4$. — *Pentamethyl-l-epicatechin*, $C_{15}H_9O(OCH_3)_5$. — *d,l-Epicatechin* krystallisiert aus W. in 2 Formen: über 20° Nadeln mit 1 Mol W., bei tieferer Temp. Prismen mit 4 Mol. W. (Liebigs Ann. **437**. 274—85. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) Haberland.

C. A Rojahn und Alexander Seitz, *Über die Synthese von Pyrazolaldehyden.* II. (I. vgl. Rojahn u. Fahr, Liebigs Ann. **434**. 252; C. **1924**. I. 331.) Als Ergänzung der früheren Verss. wurden nach dem l. c. angegebenen Verf. Verbb. untersucht, die die COCl-Gruppe an den C-Atomen 3 oder 5 trugen. Ein Unterschied in dem Verh. dieser Verbb. gegenüber den in 4-Stellung substituierten Pyrazolderivv. zeigte sich darin, daß keine so gründliche Reinigung des H_2- erforderlich war. Während bei den 4-COCl-Derivv. die Darst. der Ester u. Alkohole nicht gelang, bildete sich bei Red. des *1-Phenyl-4-brom-5-methylpyrazol-3-carbonsäurechlorids* der entsprechende *Alkohol*, bei *1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäurechlorid* die entsprechende *3,5-Dimethylverb.* neben dem Aldehyd. Bei den übrigen untersuchten Säurechloriden entstanden neben den Aldehyden ölige Verbb., Pyrazole, bei denen die COCl-Gruppe durch H_2 unter Entw. von CO abgespalten war. — Die dargestellten Aldehyde zeigen das Verh. aromat. Aldehyde, jedoch konnte mittels KCN eine der Benzoinkondensation entsprechende Rk. nicht durchgeführt werden; auch die Cannizzarosche Rk. trat nicht ein.

Versuche. *1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäurechlorid*, $C_{11}H_9ON_2Cl$, aus Lg. Nadeln, F. 85°, Kp.$_{15}$ 115—145°, Kp.$_{40}$ 187°, ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. u. PAe. — *Anilid*, $C_{17}H_{15}ON_3$, aus A. Nadeln, F. 138°. — *1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-aldehyd*, $C_{11}H_{10}ON_2$, aus vorigem Säurechlorid in Xylol durch Hydrierung ($BaSO_4$-Pd-Katalysator, ohne u. mit Zugabe geschwefelten Chinolins), farbloses Öl, in Kältemischung glasig erstarrend, Kp.$_{22}$ ca. 185°, D.$_{15}$ 1,155; *Phenylhydrazon*, $C_{17}H_{16}N_4$, aus verd. Eg. F. 173°; *Semicarbazon*, $C_{12}H_{13}ON_5$, aus A. F. 183°; *Oxim*, $C_{11}H_{11}ON_3$, aus verd. A. F. 166°; *salpetersaures Aminoguanidinderiv.*, $C_{12}H_{17}O_4N_7$, aus W. F. 155° (enthält anscheinend 1 Mol. Krystallw.); *Oxynitril*, $C_{12}H_{11}ON_3$, aus Bzl. + PAe. Nadeln, F. 121°, ll. in A.; Essigester, Bzl., wl. in PAe. — *1-Phenylpyrazol-5-carbonsäurechlorid*, $C_{10}H_7ON_2Cl$, aus Lg. Nadeln, F. 53°, Kp.$_{15}$ 152°. — *1-Phenylpyrazol-5-aldehyd*, Bisulfitverb. F. 160°, hieraus erhaltener Aldehyd ist ölig; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{11}ON_5$, aus W. F. 168°; *Oxim*, $C_{10}H_9ON_3$, aus verd. A. F. 177°; *salpetersaures Aminoguanidinderiv.*, $C_{11}H_{12}N_6 \cdot HNO_3$, aus W. F. 192°. Bei Dest. der als Lösungsm. benutzten Xylollsg. wurde bei Kp.$_{15}$ 125—130, Kp.$_{760}$ 246—250° *1-Phenylpyrazol* erhalten; Jodmethylat, $C_{10}H_{11}N_2J$, aus A.-Ä. F. 178—179°. — *1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäurechlorid*, $C_{11}H_9ON_2Cl$, F. 39—41°, Kp.$_{17}$ 160 bis 169°. — *1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-aldehyd*, aus der Bisulfitverb. isoliert, ölig, mit Semicarbazid entstanden zwei *Semicarbazone*, $C_{12}H_{13}ON_5$, aus CH_3OH FF. 166 u. 195°, wird beim Umkrystallisieren des niedriger schm. Prod. mit dem höher schm. geimpft, so erhält man ein Gemisch beider Verbb.; *Oxime*, $C_{11}H_{11}ON_3$, durch fraktionierte Krystallisation aus verd. CH_3OH FF. 146 u. 179°; *salpetersaures Aminoguanidinderiv.*, $C_{12}H_{15}O_3N_7$, aus W. F. 196°. — *1-Phenyl-4-brom-5-methylpyrazol-3-carbonsäure*, $C_{11}H_9O_2N_2Br$, aus W. weiße Nadeln, F. 184°. — *1-Phenyl-4-brom-5-methylpyrazol-3-carbonsäurechlorid*, $C_{11}H_8ON_2BrCl$, aus PAe. Nadeln, F. 78°. — *1-Phenyl-4-brom-5-methylpyrazol-3-aldehyd*, $C_{11}H_9ON_2Br$, aus PAe. Nadeln, F. 71°; *Oxim*, $C_{11}H_{10}N_3OBr$, aus A. Nadeln, F. 194°; *Semicarbazon*, $C_{12}H_{12}ON_5Br$, aus A. F. 217°; *salpetersaures Aminoguanidinderiv.*, $C_{12}H_{16}O_4N_7Br$, aus W. F. 193°, anscheinend krystallwasserhaltig. — Nebenbei entsteht bei der Red. *1-Phenyl-3-oxymethyl-4-brom-5-methylpyrazol*, $C_{11}H_{11}ON_2Br$, aus A. F. 166—167°; Acetat, $C_{13}H_{13}O_2N_2Br$, aus A. Nadeln, F. 108°. — *1-Phenyl-4-brom-5-methylpyrazol*, $C_{10}H_9N_2Br$, wurde erhalten nach Abdestillieren des Xylols bei voriger Rk., helle Fl., Kp.$_{25}$ 130°; *Jod-*

methylat, $C_{11}H_{12}N_2BrJ$, aus Ä.-A. Nadeln, F. 206°. = *1-Phenyl-4-chlor-5-methylpyrazol-3-carbonsäure*, $C_{11}H_9O_2N_2Cl$, aus Eg.-A. F. 221°, wl. in W., ll. in Eg. u. A. (LIEBIGS Ann. **437**. 297—308. Frankfurt a/M., Univ. u. Braunschweig, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

R. Stollé, *Über Carbonyldiphenylhydrazin.* (Vorläufige Mitt.) Diese Verb. (II.) glaubte ACREE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3154 [1903]) bereits in Händen gehabt zu haben. Vf. hat sie durch Zers. des *Diphenylcarbaminsäureazids* über den Rest I. hinweg darzustellen versucht, aber nur ihr Umlagerungsprod., das von KÖNIG u. REISSERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 787 [1899]) auf anderem Wege gewonnene *1-Phenyl-3-oxyindazol* (bezw. 1-Phenylindazolon-3) (III.) erhalten. Die B. von II. als Zwischenstufe hält Vf. für gewiß, u. er nimmt auch für die Zers. des Carbaminsäureazids nach CURTIUS u. SCHMIDT (Journ. f. prakt. Ch. **105**. 177; C. **1923**. III. 368) das Isocyanat $NH_2 \cdot N : CO$ als Zwischenprod. an. — Die mit III. isomere Verb. IV. konnte nicht erhalten worden.



I. $(C_6H_5)_2N \cdot CO \cdot N<$ II. $(C_6H_5)_2N \cdot N : CO$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}OH\\C\\N\\C_6H_5\end{matrix}>N$ IV. $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\N\\C_6H_5\end{matrix}>CO$

Diphenylcarbaminsäureazid. Aus Diphenylcarbaminsäurechlorid u. Na_3Na in sd. A. Krystallpulver, F. 85° (Zers.). Aus Bzl. benzolhaltige Krystalle, F. 61°. — Als Nebenprod. sowie bei der Krystallisation des Azids aus A. entsteht der schon von GATTERMANN, JOHNSON u. HÖLZLE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 1081 [1892]) beschriebene *β,β-Diphenylhydrazinoameisensäureäthylester*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$. Nädelchen aus A., F. 141°, ll. außer in W. — *1-Phenyl-3-oxyindazol*, $C_{13}H_{10}ON_2$ (III.). Das Azid wird in trockenem Tetralin 3 Stdn. gekocht. Nadeln aus A., F. 209°. — *1-Phenyl-3-methoxyindazol*, $C_{14}H_{12}ON_2$. Mit $(CH_3)_2SO_4$. Blättchen aus PAe., F. 95°. — Beim Verkochen des Azids in feuchtem Tetralin bildet sich neben III. *Tetraphenylcarbazid*, Nädelchen aus Eg., F. 242° (vgl. ACREE, l. c.). — s. *Di-o,o'-anilinodiphenylharnstoff*, $C_{25}H_{22}ON_4$. Entsteht statt des erwarteten IV. aus $COCl_2$ u. o-Aminodiphenylamin in Toluol. Nadeln aus A., F. 204°, zl. in Ä., ll. in A., Bzl., l. in NaOH, unl. in Soda. Nicht diazotierbar. Als Nebenprod. tritt eine Cl-haltige Verb. von F. 160° auf, die mit Pyridin oder Alkali in obigen Harnstoff übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1063—66. Heidelberg, Univ.) LINDENBAUM.

A. Kossel und R. E. Gross, *Über die Darstellung und quantitative Bestimmung des Arginins.* Zu der früheren Mitteilung (Sitzungsber. Heidelberger Akad. Wiss. Abt. B. **1923**. 1; C. **1923**. III. 1151) ist folgendes nachzutragen: Die zur Ausfällung des Arginins verwendete Farbstoffsäure des Naphtholgelb S, von den Vff. *Flaviansäure* genannt, ist nicht die 1-Naphthol-2,3-dinitro-7-sulfosäure, sondern die *1-Naphthol-2,4-dinitro-7-sulfosäure.* Bei den Kreatinin- u. Guaninflavianaten ist das Verhältnis von Base : Säure 1 : 1, ersteres zersetzt sich bei 250°, letzteres verpufft bei 300°. *Putrescin* verbindet sich mit 2 Mol. Flaviansäure; u. das Salz schmilzt unter Zers. bei 253—254°. Eine Tabelle im Original gibt die Löslichkeit der Flavianate von *Kreatinin, Guanin, Harnstoff, Ornithin* in W., $^1/_{50}$-n. H_2SO_4, 2,5%ig. HCl u. $^1/_{50}$-n. Farbsäure bei 19°. In sd. W. lösen sich d,l-Argininsalz 0,437 (0,411), d-Argininsalz 0,566 (0,580), Kreatininsalz 5,25% (5,02%). — Bei der Darst. des Arginins wird zur Hydrolyse des Proteins 33 vol.-%ig. H_2SO_4 verwendet, die vor der Ausfällung des Arginins mit Flaviansäure durch Baryt entfernt wird. Statt das Argininflavianat mit 33%ig. H_2SO_4 zu zerlegen, kann man es auch unter Zugabe von NH_3 in h. W. lösen u. mit $Ba(OH)_2$ die Flaviansäure abscheiden. Die Fl. wird mit H_2SO_4 angesäuert, filtriert u. in das gel. Argininsulfat u. das Carbonat übergeführt. Quantitative Bestst., bei welchen aus dem Gewicht des Argininflavianats

der Arginin-N berechnet wurde, ergaben für Edestin 24,9, Gelatine 16,45, Salmin 89,3 Casein 9,13, Arachisprotein 30,85% des Gesamt-N. Die Werte sind durchwegs etwas höher als beim Ag-Barytverf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **135**. 167 bis 174. Heidelberg, Univ.) Guggenheim.

R. F. Hunter, *4'-Acetylamino-1-phenyl-5-methylbenzothiazol.* Darst. der Verb. aus der Base + Essigsäureanhydrid; durch Eingießen in k. W. hellgrauer Nd. Durch Bromieren in Eg.-Lsg. wird ein braunes *Br-Deriv.* erhalten. (Chem. News **128**. 8.) Haberland.

R. F. Hunter, *Die Benzoylierung von Dehydrothioparatoluidin und die Bromierung des Produkts in Eisessig.* Die Benzoylverb. des Dehydroparatoluidins ist ein gelbbraunes Prod., l. in A.; durch Zugabe von Br in Eg-Lsg. wurde ein orangebrauner Nd. erhalten. (Chem. News **128**. 18.) Haberland.

R. F. Hunter, *Studien über die Reaktionen der Aminogruppe in 4'-Amino-1-phenyl-5-methylbenzothiazol.* Teil V—VIII. (IV. vgl. Chem. News **128**. 103; C. **1924**. I. 2257.) — V. *Einwirkung von trockenem Schwefelchlorür of Xyllollösungen von Dehydrothioparatoluidin und einigen seiner Derivate. Nitrat des Mononitrodehydroparatoluidins* durch Nitrieren der Base auf sd. Wasserbad, orangerotes Prod. — *Sulfat der Dehydrothioparatoluidinsulfonsäure*, gelb. — Einw. von S_2Cl_2 auf Dehydrothioparatoluidin in Xylol gab eine orangefarbene Verb. von wahrscheinlich nebenstehender Konst, aus w. A. umkrystallisierbar. Bei gleicher Behandlung des Dibromids der Base sowie der beiden vorherigen Verbb. mit S_2Cl_2 konnten wegen der geringen Löslichkeit dieser Verbb. in Xylol keine eindeutigen Resultate erhalten werden.

$$S:S\left[NHC_6H_4C\begin{matrix}S\\N\end{matrix}>C_6H_3CH_3\right]_2$$

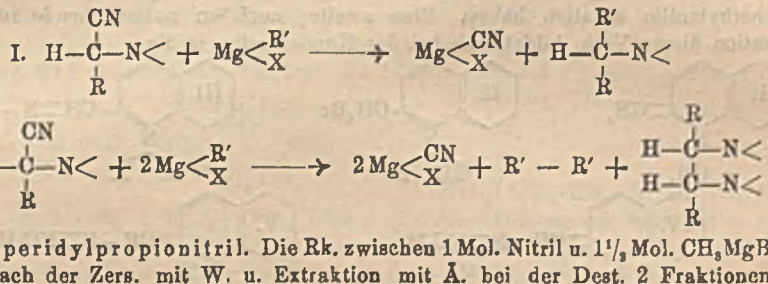
VI. *Diazoniumverbindungen des Dehydrothioparatoluidins. 1-Phenyl-5-methylbenzothiazol-4'-azo-m-dioxybenzol* durch Diazotieren von Dehydrothiotoluidin (in HCl) u. Kuppeln mit alkal. Resorcinlsg., durch Aussalzen als roter Nd. erhalten. — *4'-Oxy-1 phenyl-5-methylbenzothiazol* durch Diazotieren von Dehydrothiotoluidin u. Verkochen der Diazolsg. — *Diazoaminoverb. des Dehydrothiotoluidins*, braunes Prod.

VII. *Die Reduktion von 1-Phenyl-5-methylbenzothiazol-4'-diazoniumchlorid mittels Zinnchlorür.* Zwecks Darst. eines Phenylhydrazins, das den Dehydrothiotoluidinrest enthält, wurde die salzsaure Diazoniumchloridlsg. der Base mit $SnCl_2$ versetzt; es schied sich ein orangebrauner Nd. ab, der nach mehrwöchigem Trocknen hellrot wurde; die Verb. wurde zwecks Abspaltung von Sn mit w. NaOH behandelt; die alkal. Lsg. war ockergelb gefärbt, Sn ist in ihr nicht nachweisbar; der unl. Rückstand, ebenfalls ockergelb, bildet ein hellrotes Chlorhydrat; beim Erwärmen mit HCl findet teilweise Lsg. statt, worin Sn ebenfalls nicht nachweisbar ist; der in HCl unl. Teil (rot) war z. T. in w. A. l., die Lsg. ist hell chromgelb gefärbt u. gibt beim Eingießen in W. einen gelben flockigen Nd. Den Wechsel der Farbe von rot nach gelb führt Vf. auf Isomerisation der benzoiden u. chinoiden Form der Base zurück.

VIII. Nachstehend genannte Farbstoffe wurden erhalten durch Kuppeln von diazotiertem Dehydrothiotoluidin: *1-Phenyl-5-methylbenzothiazol-4'-azoresorcin*, hellrot, unl. in W. u. verd. Säuren, wl. in A. u. CH_3COOH, Lsg. in NaOH u. konz. H_2SO_4 tiefrot, HCl wirkungslos. — *1-Phenyl-5-methylbenzothiazol-4'-azo-α-naphthol*, fast schwarzes Pulver, l. in Eg., sonstiges Verh. wie voriges, mit konz. H_2SO_4 blaue Lsg. — *1-Phenyl-5-methylbenzothiazol-4'-azo-β-naphthol*, aus Eg. (Lsg. rot) umkrystallisierbar, gibt ein Br-Deriv.; ll. in A. — *1-Phenyl-5-methylbenzothiazol-4'-azosalicylsäure*, orange-braun, Lsg. in konz. H_2SO_4 rot. (Chem. News **128**. 54—56. 131. 260—62. 278—81. Chem. Lab. Highbury New Park.) Haberland.

P. Bruylants, *Beitrag zum Studium der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Nitrile. Die α-Aminonitrile.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique

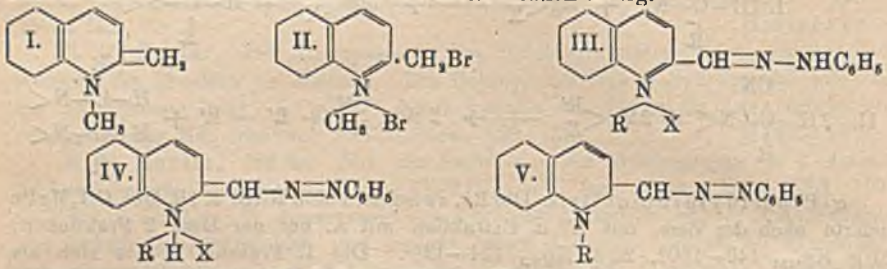
32. 307; C. 1924. I. 548.) Die α-Aminonitrile, dargestellt nach der modifizierten Methode von HENRY (Bull. Acad. roy. de Belg. 28. 257 [1894]) durch Umsatz äquimolarer Mengen Aldehyd, Aminchlorhydrat u. KCN, reagieren mit Organomagnesiumverbb. fast ausschließlich nach der Gleichung I.; nebenher verläuft zuweilen die Rk. II.



α-Piperidylpropionitril. Die Rk. zwischen 1 Mol. Nitril u. 1½ Mol. CH_3MgBr lieferte nach der Zers. mit W. u. Extraktion mit Ä. bei der Dest. 2 Fraktionen: 51 g Kp.$_{757}$ 149—150°, 22 g Kp.$_{0,1}$ 124—125°. Die 1. Fraktion erwies sich als *i-Propylpiperidin*, $(CH_3)_2CH \cdot N \cdot C_5H_{10}$; die 2. als *2,3-Dipiperidylbutan*, $CH_3 \cdot CH(N \cdot C_5H_{10}) \cdot CH(N \cdot C_5H_{10}) \cdot CH_3$. Farblose Fl., Kp.$_{0,1}$ 124—125°, Kp.$_{768}$ 294—297°, D.$^{20}_4$ 0,9178, n_D^{20} = 1,4876, $[RM]_D$ = 70,25. Wl. in W., l. in A., Bzl., Ä. Chloroaurat, F. 210—215° (Zers.), Chloroplatinat, F. 255° (Zers.), beide swl. in W. — α-Piperidylacetonitril. Die Rk. zwischen ½ Mol. Nitril u. ½ Mol. CH_3MgBr führte bei der Dest. (Vakuum) zum Cyanhydrat des Äthylpiperidins, aus dem nach Behandlung mit NaOH u. nochmaliger Dest. 16 g *Äthylpiperidin*, Kp.$_{767}$ 128—129°, gewonnen wurden. Pikrat, F. 165°. — α-Piperidylbutyronitril. Farblose Fl., Kp. 218—220° (leichte Zers.), Kp.$_{17}$ 108—110°, D.$^{20}_4$ 0,9245, n_D^{20} = 1,4628, $[MR]_D$ = 45,27, reagiert mit CH_3MgBr fast quantitativ unter B. von *Methyläthylpiperidylmethan*, $(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{10} \cdot N)CH$. Farblose Fl., Kp.$_{768,4}$ 175—176°, D.$^{20}_4$ 0,8378, n_D^{20} = 1,4506, $[MR]_D$ = 45,28. Pikrat, F. 96—98°; Jodmethylat, F. 210—212° (Zers.). — Die Rk. zwischen dem Nitril u. C_6H_5MgBr führte (nach Extraktion mit Ä., Behandlung des Extrakts mit HCl u. nochmaligem Ausäthern zur Entfernung saurer Bestandteile) bei der Dest. der alkal. Lsg. zu *Phenyläthylpiperidylmethan*, $(C_6H_5)(C_2H_5)CH(NC_5H_{10})$; farblose Fl., Kp.$_{769,5}$ 275—276°, D.$^{20}_4$ 0,9549, n_D^{20} = 1,5251, $[MR]_D$ = 65,16. — Die Rk. des Nitrils mit $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot MgCl$ lieferte in 90%ig. Ausbeute *Benzyläthylpiperidylmethan*, $(C_6H_5 \cdot CH_2)(C_2H_5)(C_5H_{10}N)CH$. Farblose Fl., Kp.$_{770}$ 293—295°, D.$^{20}_4$ 0,9431, n_D^{20} = 1,5198, $[MR]_D$ = 69,92; swl. in W., l. in A., Ä., Bzl. — α-Diäthylaminovaleronitril. Kp.$_{17}$ 94—96°, D.$^{20}_4$ 0,8545, n_D^{20} = 1,4315, $[MR]_D$ = 46,69, reagierte mit C_2H_5MgBr unter B. von *Äthylpropyldiäthylaminomethan*, $(C_2H_5)(C_3H_7)[(C_2H_5)_2N]CH$. Farblose Fl., Kp.$_{770}$ 174°; D.$^{20}_4$ 0,7736, n_D^{20} = 1,4293, $[MR]_D$ = 51,82. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [5] 10. 126—40. Löwen, Univ.) NITSCHE.

Erich Rosenhauer, *Über Chinolinfarbstoffe.* I. (Vorläufige Mitteilung.) Durch Bromierung der Chinaldinisobase (*1-Methyl-2-methylendihydrochinolin*) (I.) wird über ein *Perbromid* mit 3 Br die *Dibromverb.* II. erhalten, die mit Phenylhydrazin ein orangerotes *Farbstoffbromid* u. weiter eine tiefrote *Farbstoffbase* liefert. Die Konst. dieser Verbb. folgt einmal daraus, daß die aus der (I. entsprechenden) N-Äthylisobase resultierende Farbbase ident. ist mit der Verb., die aus der Zers. des Chinaldinaldehydphenylhydrazonjodäthylats von KAUFMANN u. VALLETTE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1736; C. 1912. II. 358) mit NH_3 hervorgeht. Den Farbsalzen kommt demnach Formel III. oder IV. (letztere wird bevorzugt; R = CH_3 oder C_2H_5, X = Halogen), der Farbbase Formel V. zu. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß V. auch durch Schütteln der äth. Lsg. von I. mit Phenyldiazonium-

chloridlsg. über das Chlorhydrat entsteht u. ferner von $KMnO_4$ zu N-Methyl-α-chinolon oxydiert wird. — II. kondensiert sich analog mit substituierten Phenylhydrazinen, Anilin, α-Naphthylamin u. p-Aminodimethylanilin. Wird die letztere Base mit dem J-Additionsprod. der N-Äthylisobase kondensiert, so entsteht dieselbe Verb., welche KAUFMANN u. VALLETTE (l. c.) aus Chinaldinjodäthylat u. p-Nitrosodimethylanilin erhalten haben. Eine zweite, noch zu untersuchende rote Modifikation dieser Verb. bildet sich bei der Kondensation in Eg.

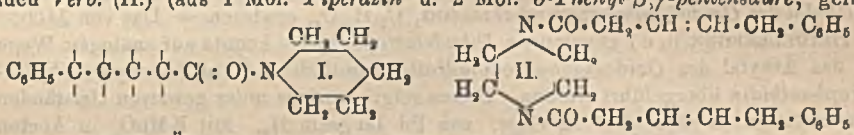


Versuche. (Mit **Alfred Schmidt** und **Werner Schleifenbaum**) *Perbromid*, $C_{11}H_{11}NBr_3$. Die äth. Lsg. von I. (aus Chinaldinjodmethylat u. KOH] wird mit äth. Br-Lsg. versetzt. [Der Ä. kann durch andere Lösungsmm. außer CS_2, das sich mit der Isobase zu einem grünlich schimmernden Prod. verbindet, ersetzt werden.] Gelbe Krystalle aus Eg., F. 152° (Zers.). — *Verb.* $C_{11}H_{11}NBr_2$ (II.). Aus dem vorigen mit Aceton unter spontanem Aufschäumen. Gelbliche Prismen aus Eg., F. 205° (Zers.), l. in W., A. — *Farbsalz* $C_{17}H_{16}N_3Br$ (III. oder IV., R = CH_3, X = Br). Aus dem Perbromid oder II. mit Phenylhydrazin (Wasserbad). Violette Nadeln aus A., F. 250° (Zers.), l. in h. A., Aceton orangerot, in Eg. heller, wl. in W. — *Farbbase* $C_{17}H_{15}N_3$ (*1-Methyl-2-benzolazomethylen-1,2-dihydrochinolin*) (V., R = CH_3). Aus dem vorigen mit NaOH in h. Aceton. Dunkelrote, grün schimmernde Nadeln, F. 140—141°, l. in Ä., Bzl., A. tiefrot, fast unl. in W. — *Farbsalz* $C_{17}H_{13}N_3Br_2$. Mit p-Bromphenylhydrazin. Rote Nadeln, F. 259° (Zers.) — *Farbbase* $C_{17}H_{14}N_3Br$. Mit NH_3 in A. Rote Nadeln, F. ca. 162°. — *Farbsalz* $C_{17}H_{15}O_2N_4Br$. Mit p-Nitrophenylhydrazin. Rote Nadeln aus A., F. 248° (Zers.), zl. in A., Aceton, wl. in W. Lsg. in Pyridin blau. — *Farbbase* $C_{17}H_{14}O_2N_4$. Blaugrüne Nadeln, F. 186° (Zers.), l. in A., Aceton, Ä. tiefrot, in Pyridin blau. Die roten Lsgg. schlagen mit Alkali in Blau um. — Das Kondensationsprod. aus II. u. p-Aminodimethylanilin bildet dunkelgrüne, metallglänzende Prismen aus CH_3OH, F. 198° (Zers.), ll. in Pyridin tiefblau, in A., Aceton violettblau. Absorptionsspektrum fast gleich dem der analogen Verb. von KAUFMANN u. VALLETTE (l. c.). — Aus Lepidin wurden erhalten: Perbromid, gelb. Dibromverb., F. 218° (Zers.). Farbsalz mit Phenylhydrazin, rote Nadeln, F. 259° (Zers.). Farbbase, dunkelgrün, Lsgg. weinrot. — Aus α-Picolin: Bromverb., gelb, F. 105° (Zers.). Farbsalz mit Phenylhydrazin, hellgelbe Prismen aus A., F. 181° (Zers.). Farbbase, orangefarbige Nadeln. (Journ. f. prakt. Ch. **107**. 232—40. Erlangen, Univ.) LINDENBAUM.

Georg Barkan, *Über die Löslichkeit harnsaurer Salze.* II. (I. vgl. Ztschr. f. Biologie **76**. 257; C. **1923**. I. 765.) Das früher beschriebene *Na-Urat* ist eine Zwischenformart beim Übergang der kolloiden in die beständige gröber disperse Form. — Die entsprechende Form des K-Urats wurde nicht erhalten. — Die höchsten gefundenen Löslichkeitswerte (K-Urat = $32,4 \cdot 10^{-3}$ Mol. im Liter, Na-Urat $25,7 \cdot 10^{-3}$ Mol. im Liter bei 18° u. 5 Min. Schütteln) stimmen mit den Zahlen von SCHADE (Ztschr. f. klin. Med. **93**. 11; C. **1922**. III. 622) gut überein. — Die Abnahme der Löslichkeit beim Lagern u. bei Berührung des Bodenkörpers mit der Lsg. erklärt Vf. durch das kontinuierliche Anwachsen der festen Uratteilchen. —

Die Haltbarkeit konz., also bezüglich der schwerst l. Formen übersätt. Lsgg. wird durch das Vorhandensein löslicherer Formen erklärt. (Biochem. Ztschr. **146**. 446 bis 457. Würzburg, Univ.) A. R. F. HESSE.

Consuelo Riccomanni, *Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Geschmack*. Unter Bezugnahme auf die Arbeiten von STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 699; C. **1923**. I. 1089), der im oriental. Pfeffer für die Erzeugung des Pfeffergeschmackes die Atomgruppierung (I.) für wichtig hält, stellt Vf. fest, daß auch *Verb.* (II.) (aus 1 Mol. *Piperazin* u. 2 Mol. *δ-Phenyl-β,γ-pentensäure*; gelb-



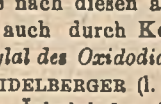
braunes, dickes Öl, l. in A., Bzl., Chlf., gibt eine Fällung mit Sublimat u. mit Quecksilberjodid in KJ, nicht mit p-Azobenzolsulfonsäure; *Pikrat*, F. 245°, unl. in A.) einen sehr geringen Pfeffergeschmack hat. — Weitere Unterss. ergaben, daß für die Erzeugung eines charakterist. pfefferähnlichen Geschmackes das Vorhandensein einer (substituierten) Aminogruppe nicht notwendig ist (vgl. NOMURA, C. **1918**. I. 619. **1920**. III. 710. **1921**. I. 733; NOMURA, NOZAWA, C. **1921**. I. 1016); derartige Verbb. enthalten vielmehr einen mehr oder minder substituierten Bzl.-Rest u. eine Carbonylgruppe; beide sind getrennt durch ungesätt. C-Kette oder eine solche mit Doppelbindungen; ein C kann durch N ersetzt sein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33**. I. 145—48. Florenz, Ist. di studi superiori.) KIELHÖFER.

Walter A. Jacobs und **Arnold M. Collins**, *Strophanthin*. IV. *Anhydrostrophanthidin und Dianhydrostrophanthidin*. (III. vgl JACOBS, Journ. Biol. Chem. **57**. 569; C **1924**. I. 918.) Nachdem durch JACOBS u. HEIDELBERGER (Journ. Biol. Chem. **54**. 253; C. **1923**. I. 96) die Zus. des Strophanthidins zu $C_{23}H_{32}O_6$ festgestellt ist, müßte das „*Anhydrocymarigenin*" oder „*Anhydrostrophanthidin*" von WINDAUS u. HERMANNS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**. 979. 991; C. **1915**. II. 227. 228), $C_{23}H_{28}O_4$, unter Abspaltung von 2 Moll. H_2O daraus entstehen. Die eingehende Unters. dieser Rk. zeigte zunächst, daß wss. HCl sich hierzu nicht eignet. Die Lsg. von *Strophanthidin* in k. konz. HCl wird langsam olivgrün unter Abscheidung eines harzigen, nicht krystallisierbaren Nd. Anders verläuft die Rk. mit absol.-alkoh. HCl. Solche mit 10% HCl liefert bei Zimmertemp. eine schönkrystallin. Verb. $C_{25}H_{34}O_6$, indem unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O die CO-Gruppe in das Halbacetal verwandelt wird u. zwischen diesem u. einem anderen OH ein inneres Oxyd sich bildet; die Verb. ist also ein Äthylglucosid des inneren Oxyds von Anhydrostrophantidin u. wird als *Äthylal des Oxidoanhydrostrophanthidins* bezeichnet. Bei Kochen mit verd. Alkali wird die Lactongruppe verseift unter B. der *Säure* $C_{25}H_{36}O_6$, die durch Diazomethan leicht verestert werden kann. Durch kurzes Kochen mit 50%ig. A., der 1% HCl enthält, wird das Äthylal dagegen in das Oxyketon oder seine Oxydform verwandelt. Dieses wahre *Anhydrostrophanthidin*, $C_{23}H_{30}O_5$, gibt nun leicht ein Oxim, ein Phenylhydrazon, bei Ggw. von Pyridin ein Monobenzoat u. mit $(C_2H_3O)_2O$ ein Monoacetat. Es ist im Gegensatz zu Strophanthidin stark linksdrehend (die Abspaltung von H_2O scheint also an einem oder mehreren a. C-Atomen vor sich zu gehen) u. zeigt keine Mutarotation, besitzt noch bitteren Geschmack, aber weniger als Strophantidin.

Bei Kochen mit 5% HCl enthaltendem absol. A. wird Strophantidin in eine schönkrystallin., wl. Verb. $C_{25}H_{32}O_4$ verwandelt, das *Äthylal des Oxidodianhydrostrophanthidins*, das auf gleichem Wege auch aus dem ersterwähnten Äthylal entsteht, wie dieses nicht mit Ketonreagenzien reagiert u. nicht acylierbar ist, durch sd. Alkali zur *Säure* $C_{25}H_{34}O_5$ verseift wird. Sd. 2% HCl enthaltender 50%ig. A. spaltet es zum *Dianhydrostrophanthidin*, $C_{23}H_{28}O_4$ (oder seiner Oxydform), das bei

Stehen in der Reaktionsmischung teilweise wieder in das Äthylal zurückverwandelt wird, wenn man nicht alsbald W. zusetzt. Es zeigt unter Umständen Mutarotation u. je nach dem Lösungsm., aus dem es krystallisiert wurde oder in dem das Drehungsvermögen bestimmt wird, abweichende opt. Eigenschaften, gibt Oxim, Phenylhydrazon, Benzoat u. Acetat, welche letztere noch Oxime liefern, ist frei von bitterem Geschmack. — Das „Anhydrostrophanthidin" von WINDAUS u. HERMANNS wurde nach diesen aus Strophanthidin (Cymarigenin) durch HCl in Chlf. gewonnen oder auch durch Kochen in 5%ig. HCl-Lsg. in absol. $CH_3(OH)$ u. hat sich als *Methylal des Oxidodianhydrostrophanthidins*, $C_{24}H_{30}O_4$, erwiesen. — Das von JACOBS u. HEIDELBERGER (l. c.) gewonnene *Dihydrostrophanthidin* konnte auf analogem Wege in das Äthylal des *Oxidodianhydrodihydrostrophanthidins* u. in *Dianhydrodihydrostrophanthidin* übergeführt werden. Dieses zeigt ebenfalls unter gewissen Umständen Mutarotation u. absorbiert in Ggw. von Pd langsam H_2. Mit $KMnO_4$ in Aceton reagiert es ebenso wie das noch weniger gesätt. Dianhydrostrophanthidin sehr langsam.

Nach den bisherigen Unterss. kann die Konst. des Strophanthidins durch nebenst. Schema wiedergegeben werden. Das Ringsystem besteht lediglich aus C-Atomen, der zugrundeliegende KW-stoff ist $C_{23}H_{40}$ u. muß, da er sich nur durch $4H_2$ von einer offenen Kette unterscheidet, aus 4 Ringen bestehen, was eine nahe Verwandtschaft mit den Skeletten des Cholesterins, der Gallensäuren, den Gliedern der Digitalisgruppe usw. annehmen läßt. Das OH, das im Dianhydrostrophanthidin noch acylierbar ist, wahrscheinlich ident. mit dem acylierbaren des Strophanthidins u. Anhydrostrophanthidins, steht aller Wahrscheinlichkeit nach in γ-Stellung zum CO. Die beiden anderen, die leicht als W. eliminiert werden, sind anscheinend durch ster. Hinderung vor Acylierung geschützt.



Versuchsteil. *Äthylal des Oxidoanhydrostrophanthidins*, $C_{25}H_{34}O_5$, Nadeln (aus absol. A.), F. 223—230°, $[\alpha]_D = -50°$ (in Chlf., c = 1,002), ll. in Chlf. u. Essigsäure, wl. in k. A., $CH_3(OH)$, Bzl. u. Ä., in H_2SO_4 orangerot mit olivefarbener Fluorescenz l., Liebermannsche Rk. tief olivgrün. — *Äthylal der Oxidoanhydrostrophantidinsäure*, $C_{25}H_{36}O_6 \cdot H_2O$, Erweichen oberhalb 120°, langsame Gasentw. 125°, ll. in A., Aceton, Chlf. u. Ä., weniger l. in Bzl., in H_2SO_4 braunrot l. *Methylester*, $C_{26}H_{38}O_6$, rhomb. Krystalle, Sintern ca. 178°, F. langsam 182—186°, $[\alpha]_D^{26} = -81,7°$ (in Chlf., c = 1,003), l. in organ. Lösungsmitteln außer Lg. — *Anhydrostrophantidin*, $C_{23}H_{30}O_5$, aus 50%ig. A. Nadeln mit $2H_2O$, F. 223—226 (Gasentw.), aus $CH_3(OH)$ mit 1 Mol. davon, $[\alpha]_D^{4} = -145°$ (0,0922 g in 10 ccm 95%ig. A.), l. (besonders in Wärme) in A., Aceton, Essigsäure, swl. in Chlf., Bzl., Ä., in H_2SO_4 tiefrot mit bräunlichem Reflex, Liebermannsche Rk. langsam olivgrün. *Oxim*, $C_{23}H_{31}O_5N$, aus 95%ig. A. mit $1H_2O$ stark lichtbrechende Prismen, F. nach Sintern 260—265°, l. in Essigsäure, weniger l. in Aceton u. A., swl. in Chlf., Bzl., Ä. *Phenylhydrazon*, $C_{29}H_{36}O_4N_2$, aus A. Nadeln mit $2H_2O$, F. langsam 260—264°, ll. in Chlf., A., Aceton. *Essigsäureester*, $C_{25}H_{32}O_6$, Nadelbüschel (aus viel sd. A.), Sintern 280°, F. 292—294°, ll. in Chlf., weniger in Aceton, sonst swl. *Benzoesäureester*, $C_{30}H_{34}O_6$, Nadeln u. Blättchen (aus A.), Sintern ca. 270°, F. 287—289°, ll. in Chlf., sonst swl. — *Äthylal des Oxidodianhydrostrophantidins*, $C_{25}H_{32}O_4$, Sintern ca. 238°, F. 249—251°, $[\alpha]_D^{23} = -142°$ (0,5009 g in 10 ccm Chlf.), ll. in Chlf., weniger in Bzl. u. Aceton, swl. in Ä., in H_2SO_4 hellbraunrot, Liebermannsche Rk. positiv. — *Äthylal der Oxidodianhydrostrophanthidinsäure*, $C_{25}H_{34}O_5$, Nädelchen (aus 50%ig. A.), F. nach Sintern 198—200° (Zers.), $[\alpha]_D^{26} = -85,5°$ (0,1006 g in 10 ccm Chlf.), ll. in Chlf., A., Aceton, weniger in Bzl. u. Ä., in H_2SO_4 rot. *Methylester*, $C_{26}H_{36}O_5$,

Nadeln (aus CH_3OH), F. nach Sintern 152—156°, ll. in Aceton, Chlf., Bzl., weniger in A., Ä., Lg., in H_2SO_4 dichromatfarbig. — *Methylal des Oxidodianhydrostrophanthidins*, $C_{24}H_{30}O_4$, Nadeln (aus CH_3OH), Sintern 245°, F. 252—254°, $[\alpha]_D^{21} = -131°$ (0,5002 g in 10 ccm Chlf.), ll. in Chlf., weniger (in abnehmender Folge) in Bzl., Aceton, A., Ä., fast unl. in Lg., in H_2SO_4 gelbe, dann orangefarbene Lsg. — *Dianhydrostrophanthidin*, $C_{23}H_{28}O_4$, Nadeln (aus Aceton), nach geringem Sintern F. 233 bis 236°, $[\alpha]_D^4 = -222°$ (0,5015 g in 25 ccm Chlf.), ll. in Chlf., weniger in Aceton, wl. in A. u. Bzl., in H_2SO_4 rot, Liebermannsche Rk. positiv. *Oxim*, $C_{23}H_{29}O_4N$, Prismen, F. nach Sintern 279—281°, $[\alpha]_D^{25} = -174°$ (in Pyridin, c = 1,006), wl. in den üblichen Lösungsmm., in H_2SO_4 gelbe Lsg., später tiefrot mit brauner Fluorescenz. *Phenylhydrazon*, $C_{29}H_{34}O_3N_2$, aus A. Blättchen u. Nadeln mit $1^1/_2 H_2O$, F. nach Sintern langsam 219—227°, $[\alpha]_D^{25} = -245°$ (0,1 g in 10 ccm Chlf.), ll. in Chlf. u. Essigsäure, weniger in A., wl. in Ä. u. Bzl. *Essigsäureester*, $C_{25}H_{38}O_5$, aus A. Prismen mit $^1/_2 H_2O$, Erweichen oberhalb 180°, F. 203—206°, $[\alpha]_D^{22} = -222°$ (0,1 g in 10 ccm Chlf.), ll. in Aceton, Chlf., Bzl., weniger in A. u. Ä., in H_2SO_4 tief dichromatrote Lsg., Liebermannsche Rk. positiv. *Benzoesäureester*, $C_{30}H_{38}O_5$, aus A. Prismen mit quadrat. Endflächen, aus Bzl. wetzsteinförmige Nadeln, ll. in Chlf., sonst swl. *Oxim des vorigen*, $C_{30}H_{39}O_5N$, Rhomben u. Prismen (aus A.), F. 283 bis 285° (Zers.), swl. *Oxim des Essigsäureesters*, $C_{25}H_{41}O_5N$, 4-seitige Täfelchen (aus A.), F. nach Sintern 224—226°. — *Äthylal des Oxidodianhydrodihydrostrophanthidins*, $C_{25}H_{34}O_4$, Nadeln, Sintern oberhalb 210°, F. 216—218°, $[\alpha]_D^{23} = -101,3°$ (0,1066 g in 10 ccm Chlf.), ll. in Chlf., Aceton, Bzl., etwas weniger in k. A. u. Ä., in H_2SO_4 braune, dann schnell rote Lsg., Liebermannsche Rk. positiv. — *Dianhydrodihydrostrophanthidin*, $C_{23}H_{30}O_4$, Nadeln (aus Aceton), Sintern 190°, F. 193—199°, $[\alpha]_D^4 = -184°$ (0,0869 g in 10 ccm Chlf.), ll. in Aceton, Chlf., A., Bzl., swl. in Lg., in H_2SO_4 orange, dann rote Färbung. *Oxim*, $C_{23}H_{31}O_4N$, Prismen (aus A.), F. 291—292°, swl. in den üblichen Mitteln. (Journ. Biol. Chem. 59. 713—30. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

Th. Sabalitschka, *Die Metallisierung von Organismen.* Vf. bespricht die Metallisierung von Organismen zur Herst. von Modellen. (Chem.-Ztg. 48. 305.) JUNG.

N. D. Zelinsky, *Die Metallisierung von Organismen.* (Biochem. Ztschr. 146. 91—95. — C. 1924. I. 2607.) WOLFF.

Ernst Küster, *Über Manganniederschläge auf photosynthetisch tätigen Pflanzenzellen.* Auf der Oberseite der Blätter von Helodesaarten beobachtete Vf. eine braune Zeichnung, die sich als aus Auflagerungen von Mn-Oxyd bestehend erwies, welche die Form von Kreisen oder von Systemen von Kreisen oder endlich von kreisförmigen Ringen zeigten. Er berichtet über eine Reihe von Verss., deren Ergebnisse indes die Frage nach der Entstehung der Auflagerungen nicht völlig klärten. Es geht jedoch aus ihnen hervor, daß man die Krustenb. nicht lediglich auf die photosynthet. Tätigkeit der Pflanze zurückführen kann. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 40. 299—306. 1923. Gießen.) BÖTTGER.

W. v. Gaza, *Die Vitalfärbung des Wundgewebes.* Verss. über das Verh. von in menschliches Gewebe injizierten Farbstoffen u. Metallsgg. Es wurde festgestellt, daß im unbeschädigten Gewebe die Speicherung von Farbstoffen u. kolloiden Metallen in den sogenannten Adventitiazellen erfolgt. Der in das Gewebe gebrachte Farbstoff wird in kurzer Zeit aus dem Gewebsinterstitium u. aus seiner zuerst an allen Strukturelementen eintretenden Fixation von besonderen Zellen aufgenommen. Ob die Mikrophagen „aktiv" speichern, ist noch nicht eindeutig bewiesen, dagegen sind die Makrophagen vollgespeichert mit Farbstoff u. kolloidalen Metallen, deren

Niederschlagsformen teils hauchförmig, teils feinkörnig bis klumpig erscheinen. (Klin. Wchschr. 3. 870—74. Göttingen, Univ.) FRANK.

E_1. Enzymchemie.

Hans Wilhelm Bansi, *Die Kinetik der Peroxydasen.* Unters. der chem. Kinetik der Peroxydaserk. an Meerrettichpreßsaft. Die Rk. verläuft nach der Gleichung der bimolekularen Rk. mit äquimolekularen Mengen. Das Optimum der [H·] der Peroxydase liegt zwischen 4,5 u. 4,75. Die Geschwindigkeitskonstante ist innerhalb enger Grenzen der Fermentkonz. annähernd proportional. Die Blutoxydase zeigt dieselbe Kinetik u. optimale [H·]. (Klin. Wchschr. 3. 927—28. Berlin, Charité.) FRANK.

Paul Fleury, *Kann das Guajacol zur Messung der Aktivität eines oxydasischen Präparats angewendet werden?* Der Inhalt deckt sich im wesentlichen mit demjenigen von früheren Veröffentlichungen (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 814. 1027; C. **1924**. I. 1939. 2375). Berichtigend ist zu erwähnen, daß die Farbe der $^1/_{100}$-n. wss. J Lsg. derjenigen einer Lsg. von 46,5 (nicht 56,5) mg Guajacochinon in 1 l Chlf. entspricht. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **29**. 402—14. Paris, Fac. de Pharm.) SPIEGEL.

H. v. Euler und **Karl Josephson**, *Enzymatische Gleichgewichte.* I. Der Inhalt der Arbeit, in der betont wird, daß wegen der Verb. des Enzyms mit Substrat bezw. Reaktionsprodd. die Gleichgewichtslage von Katalysator nicht unabhängig ist, deckt sich mit einer früheren Arbeit (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **9**. Nr. 7. 1 C. **1924**. I. 1940). — Die Vff. suchen das Lipasegleichgewicht (BODENSTEIN und DIETZ, Ztschr. f. physiol. Ch. **52**. 279 [1907]) auf die gleiche Art wie das Methylglucosidgleichgewicht zu erklären; die vorhandenen Zahlen reichen nicht für eine quantitative Prüfung. — Die Übereinstimmung der gefundenen u. von der Theorie der Affinitätskräfte verlangten Zahlen ist eine Bestätigung für die Auffassung der Vff. (Ztschr. f. physiol. Ch. **136**. 30—46. Stockholm, Univ.) A. R. F. HESSE.

G. Humbert, *Über die Darstellung einer gereinigten, vollständig und schnell löslichen Urease.* Verf. nach CHODAT: Zu 200 g Sojamehl 800 ccm dest. W. u. 200 ccm 95%ig. A. geben, nach mehrfachem Schütteln u. 12-std. Stehen die milchige Fl. dekantieren, mit 800 ccm 95%ig. A. fällen, vom weißen voluminösen Nd. dekantieren, filtrieren, den A. abtropfen lassen, den noch feuchten Nd. mit 100 ccm dest. W. portionsweise verreiben, 2 Stdn. mazerieren lassen, filtrieren, die 90 ccm klaren Filtrates mit 3-facher Menge absol. A. fällen, $^9/_{10}$ der Fl. dekantieren, zum Nd. nochmals ca. 50 ccm absol. A., dekantieren, 3-mal den A. erneuern, den weißen Nd. im Vakuum trocknen. Aus guten Samen erhält man 1,80 g = 0,90% einer weißen, verreiblichen, stärkeähnlichen monatelang haltbaren M. In 1%ig. wss. Lsg. hat die so präparierte Urease p_H = 7,2, gibt mit Nesslerschem Reagens kaum eine Färbung. Das Pulver ist unmittelbar u. vollständig l. in W. Diese Urease ist sehr akt., sie hydrolysiert in 1 Stde. ihr Gewicht an Harnstoff bei Zimmertemp. Urease aus den Samen von Canavalia ensiformis ist noch aktiver. (C. r. soc. de biologie **90**. 607—8. Genf, Univ.) WOLFF.

M. Wagenaar, *Beitrag zur Kenntnis der Lokalisation von Urease in Sojabohnen.* Durch verschiedene Rkk. (B. von NH_3, Nachweis durch Indicatoren wie Methylrot, Phenolphthalein usw., u. CO_2, Nachw. durch Gasentw. bei Ggw. von HCl) läßt sich mikrochem. zeigen, daß die Samenhaut ureasefrei ist; die äußersten Teile der Samenlappen sind sehr reich an Urease, die nach innen abnimmt. Wo die beiden Keimblätter zusammentreffen, waren verschiedene ureasefreie Zellen, ebenso bei Zellgruppen, die Gefäßbündeln glichen. (Pharm. Weekblad **61**. 535—42. Rotterdam.) GROSZFELD.

H. v. Euler und **Karl Myrbäck**, *Gärungs-Co-Enzym (Co-Zymase) der Hefe.* III. (II. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **133**. 260; C. **1924**. I. 2185.) Die Verss. werden ausgeführt mit 0,2 g ausgewachsener Trockenhefe in 1 ccm 5%ig. Phosphatlsg. (p_H = 6,3) + 1 ccm Lsg. der Co-Zymase (oder anderer Zusätze). Bis zu einer Gärgeschwindigkeit von 4—5 ccm CO_2 in der Stde. besteht bei der angewandten Hefe Proportionalität zwischen Co-Enzymmenge u. Gärgeschwindigkeit. Als Einheit der Co-Zymasemenge (Co) gilt die Menge, die unter den angegebenen Bedingungen eine CO_2-Entw. von 1 ccm gibt. Die Acidität ist dann A Co = $\frac{\text{ccm } CO_2/\text{Stde.}}{\text{g Co-Zymasepräparat}}$. Extrakt aus frischer Hefe („Kochsaft") hat A Co 40—200. — Die Aktivität sinkt beim Erhitzen auf 100° (bei natürl. Aktivität, p_H = 5) in 1 Stde. auf die Hälfte (vgl. THOLIN, Ztschr. f. physiol. Ch. **115**. 235; C. **1921**. III. 1433). — Beim Stehenlassen der ungereinigten Co-Zymase mit Säure oder Lauge war zwischen p_H 0,6 u. 10 innerhalb 1 Stde. keine Zerstörung zu beobachten; bei p_H >10 erfolgt rasche Zerstörung. — Beim Fällen mit Pb-Acetat steigt der Gehalt des Nd. an Co-Zymase mit steigendem p_H, bis bei p_H = 10 die Fällung quantitativ ist u. quantitativ in der Säurelsg. des Nd. wiedergefunden wird (A Co = 350—370). — Die Adsorption an $Al(OH)_3$ ist am besten (100%) bei p_H = 10,2; aus diesem Sorbat ist die Co-Zymase mit H_2O, Säure oder Glucoselsg. nicht zu eluieren; eine unbedeutende Elution wird mit Phosphat (p_H = 6,3) erzielt. — Die beste Adsorption wird beim Fällen der Tonerde in der Lsg. von Co-Zymase erzielt. — Unter annähernder Berücksichtigung des Gehaltes an $Al(OH)_3$ wird für ein Adsorbat von A Co = 2000 gefunden: 2% P, 5,5% N. — Für den Vergleich verschiedener Präparate führen Vff. die vom $Al(OH)_3$-Gehalt unabhängige Größe A : P = [Aktivität per ccm Lsg.] : [P-Menge per ccm Lsg. (mg)] ein; diese beträgt für das angegebene Präparat 90. (Ztschr. f. physiol. Ch. **136**. 107—29. Stockholm, Univ.) A. R. F. HESSE.

Karl Josephson und **Hans v. Euler**, *Zur Kenntnis der enzymatischen Umwandlungen der Aldehyde.* I. *Über die Beschleunigung der Cannizzaroschen Umwandlung durch Hefe.* Die Disproportionierung des *Acetaldehyds* wird durch Phosphatgemische, welche der Lsg. eine Acidität von p_H = 2,7—8,5 erteilen, in 3 Tagen nicht bewirkt. Dagegen bewirken 25 ccm Hefesuspension (entsprechend 6,7 g Preßhefe) bei Ggw. von 10 ccm 4%ig. Phosphatmischung in 4 Stdn. etwa 20% Spaltung von 25 ccm Acetaldehydlsg. (von der 1 ccm 6,0 ccm 0,0978-n. Jodlsg. entsprach). Auf 70 oder 100° erhitzte Hefe bewirkt keine Spaltung. Hiermit ist die von NEUBERG u. HIRSCH (Biochem. Ztschr. **98**. 141; C. **1920**. II. 29) ohne Berücksichtigung der Acidität schon als enzymat. angesehene Rk. als solche bestätigt; auch im sauren Gebiet (p_H = 3—4) tritt die Dismutation ein, verläuft aber mit geringerer Geschwindigkeit; im Gebiet von p_H = 4,1—7,2 ist die Umsatzgeschwindigkeit, welche an der Abnahme des Aldehydgehaltes gemessen u. in verbrauchten ccm J-Lsg. angegeben wird, wenig von der Acidität abhängig. Eine größere Hefemenge bewirkt auch eine größere Geschwindigkeit der Rk., ohne daß eine Proportionalität auftritt, da die infolge der gebildeten CH_3COOH stattfindende Aciditätsverschiebung die Rk. hemmt. — Die „*Aldehydmutase*" der Hefe disproportioniert auch den *Isovaleraldehyd*; die Geschwindigkeit der Rk. ist hier geringer als bei CH_3CHO. — Da bei dem für Gärung optimalen p_H die Dismutation gering ist, schreiben Vff. der Rk. für den Verlauf der Gärung im Gegensatz zu NEUBERG nur untergeordnete Bedeutung zu. Näheres hierüber u. über theoret. Erwägungen der Vff. zum Vers. der enzymat. Spaltung des *Methylglyoxals* siehe Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **135**. 49—60. Stockholm, Univ.) A. R. F. HESSE.

Richard Kuhn, *Über den Einfluß stereoisomerer Zucker sowie nicht spaltbarer Kohlenhydrate und Glucoside auf die Wirksamkeit des Hefeinvertins. VI Mitt. über Spezifität der Enzyme von* **R. Willstätter** und **R. Kuhn**. (V. vgl. KUHN,

Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 57; C. 1923. III. 1173.) Eine allgemeine Beziehung zwischen der Konfiguration der Zucker u. ihrer Affinität zur Saccharase ist nicht zu erkennen. Die verschiedenen Formen der *d-Mannose* u. *l-Arabinose* wirken hemmend, ohne daß im Gegensatz zu *α*- u. *β-Glucose* ein Einfluß der Konfiguration ersichtlich ist. — *α-Galaktose* hemmt so stark wie die anderen Hexosen, *α,β*-Galaktose doppelt so stark. — In Erweiterung der Befunde von MICHAELIS u. PECHSTEIN (Biochem. Ztschr. 60. 79; C. 1914. I. 1198) zeigt sich, daß nicht nur alle Formen der Lactose u. Maltose, sondern auch Cellobiose, Melibiose, Gentiobiose u. Trehalose ohne erkennbaren Einfluß auf die Invertinwrkg. sind. — *Inulin* u. *Stärke* verändern nicht die Wrkg. des Invertins, woraus zu schließen ist, daß ihre „Invertinfestigkeit" nicht auf unmerklich langsamen Zerfall der Enzym-Polysaccharidverb. zurückzuführen ist, sondern daß eine solche überhaupt nicht gebildet wird. — *β-Methylglucosid*, *Salicin* u. *Helicin* hemmen, während das gleichfalls *β*-glucosid. Amygdalin (KUHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 857; C. 1923. I. 1458) ohne Wrkg. ist. — Einfluß von *Octamethyllactose* u. *Tetramethyl-β-methylglucosid* konnte nicht sicher festgestellt werden, während *α*- sowie *α,β-2,3,5,6-Tetramethylglucose* merklich hemmen. — Die Aktivitäts-p_H-Kurve erleidet durch einen konstanten Salicinzusatz keine Parallelverschiebung, es entsteht also keine Salicin-Invertinverb. — Die Wrkg. des Invertins wird also durch sein Bindungsvermögen bedingt, die fermentative Spaltung des Rohrzuckers ist eine Zwischenreaktionskatalyse. Jedoch hat die Vereinigung von Invertin u. Rohrzucker nicht mehr als hinreichende Bedingung für den Eintritt der Hydrolyse zu gelten (vgl. KUHN, Naturwissenschaften 11. 732; C. 1923. III. 1416). (Ztschr. f. physiol. Ch. 135. 1—11. München, Akad. d. Wiss.) A. R. F. HESSE.

Richard Willstätter, Richard Kuhn und Harry Sobotka, *Über die relative Spezifität der Hefemaltase. VII. Mitt. über Spezifität der Enzyme* (VI. vgl. vorst. Ref.) u. *V. Mitt. über Maltase.* (IV. vgl. WILLSTÄTTER u. STEIBELT, Ztschr. f. physiol. Ch. 115. 211; C. 1921. III. 1435.) Der einheitlichen Natur der *β*-Glucosidase des Emulsins (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 33; C. 1923. III. 1172) entspricht die Einheitlichkeit der *α*-Glucosidase der Hefe: eine bestimmte Hefemaltase ist auch zur Spaltung von *α-Methyl-*, *α-Äthyl-* u. *α-Phenylglucosid* befähigt. Das *β*-glucosid. *Amygdalin* (vgl. KUHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 857; C. 1923. I. 1458) wird durch ein von der Maltase unabhängiges Ferment gespalten. — Beim Vergleich verschiedener Hefen finden Vff. große Schwankungen des scheinbaren Mengenverhältnisses zwischen *α-Methylglucosidase* u. *Maltase*, dagegen halb so große Schwankungen des Quotienten Äthylglucosidase : Maltase. — Unter Berücksichtigung der bei den Hefen u. Substraten wechselnden Affinitäten wird aus dem Verhältnis der Enzymwerte (s. unten) auf das Verhältnis der Enzymmengen geschlossen (vgl. KUHN, Ztschr. f. physiol. Ch. 125. 28; C. 1923. I. 1129). Da bei gleicher Konz. der Enzym-Substratverb. das Verhältnis der Zerfallsgeschwindigkeiten unabhängig von der Herkunft des Enzymes ist, scheinen zwischen den Maltasen der untersuchten Hefen keine wesentlichen Unterschiede zu bestehen. Die Ursache der Affinitätsverschiedenheiten bleibt noch ungeklärt. — Als Maß der Enzymwrkg. benutzen Vff. jetzt „Enzymwerte", d. i. das 1000-fache des reziproken Wertes der bisher geltenden Zeitwerte, die in 0,139-n. Lsg. der Substrate bestimmt sind. Den Amygdalasewert (Agd.-W.) erhält man so aus der Zeit in Min., die 0,2 g Hefe brauchen, um bei 30° 0,7097 g Amygdalin in 10 ccm 0,1-n. Citratgemisch vom optimalen p_H (5,5) zur Hälfte zu spalten. — Die Spaltung des Amygdalins verläuft nach der Gleichung der monomolekularen Rk. — Best. der *α-Äthylglucosid*spaltung erfolgt in 2,889%ig. Lsg.; optimales p_H : 6,8. Die Kinetik wechselt mit der angewandten Hefe. Eine Differenz zwischen polarimetr. u. reduktometr. Analyse deutet auf eine chem. Rk. der Glucose mit Hefeinhaltsstoffen hin. —

α-Phenylglucosid: 0,3556 g in 10 ccm Phosphatpuffer $p_H = 6,8$ (als optimal gefunden). — Die Dissoziationskonstanten der Maltase-Maltoseverbb. verschiedener Hefen liegen zwischen 0,12 u. 0,30, die der Maltase-α-methylglucosidverbb. zwischen 0,028 u. 0,075, die der Maltase-α-phenylglucosidverbb. zwischen 0,021 u. 0,050. — Die auf gleiche Konz. der Fermentsubstratverbb. bezogenen Enzymwertquotienten betragen für Methylglucosid/Maltose 0,20 ± 0,02, für Phenylglucosid/Maltose 5,6 ± 0,5. (Ztschr. f. physiol. Ch. **134**. 224—42. München, Akad. d. Wiss.) A. R. F. HESSE.

Richard Kuhn, *Verzuckerung der Stärke durch Emulsin.* Lösl. *Kartoffelstärke* wird durch Emulsin aus bitteren oder süßen Mandeln weitgehend verzuckert. Aciditätsoptimum dieser Hydrolyse etwa bei $p_H = 5,5$. Bei Emulsin „Kahlbaum" war das erste Drittel des Umsatzes monomolekular; bei einem 160-mal wirksameren Präparat aus süßen Mandeln verzögerte sich die Hydrolyse stark nach B. von $^1/_4$ der theoret. Maltosemenge. — Aus *Amylose* bildet Emulsin (aus bitteren Mandeln) in 2—3 Tagen 98% eines Disaccharids, das als *Maltose* identifiziert wurde; Glucose war nicht gebildet worden. Es steht noch nicht fest, ob hier eine besondere Mandelamylase vorliegt. Vielleicht sind die Beobachtungen geeignet, die teilweise β-glucosidische Natur der Stärke (vgl. KARRER, Helv. chim. Acta **3**. 258; C. **1920**. I. 806) auf neuem Wege wahrscheinlich zu machen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **135**. 12—15. München, Akad. d. Wiss.) A. R. F. HESSE.

Toru Imai, *Über die methylierten Eiweißstoffe.* I. *Über die Wirkung der proteolytischen Fermente auf die methylierten Eiweißstoffe.* Es wird die Darst. von *methyliertem Casein* u. *Edestin* aus Casein (Edestin) mit Dimethylsulfat u. NaOH beschrieben. Beide Prodd. sind weiße, amorphe Pulver, l. in W. — Die methylierten Proteine werden durch *Pepsin, Trypsin* u. *Erepsin* (aus Rinderdarmschleimhaut) nacheinander, sowie durch Trypsin oder Erepsin allein langsamer gespalten als die nichtmethylierten Proteine. (Ztschr. f. physiol. Ch. **136**. 173—87.) A. R. F. HE.

Toru Imai, *Über die methylierten Eiweißstoffe.* II. *Die Hydrolyse des methylierten Caseins.* (I. vgl. vorst. Ref.) Bei 18-std. Hydrolyse von methyliertem Casein mit 30%ig. H_2SO_4 wurde Histidin in Spuren, Arginin in geringer Menge u. eine sirupöse M. in der Lysinfraktion erhalten. Aus der letzten wurde ein nicht näher charakterisiertes $PtCl_4$-Salz erhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **136**. 188 bis 191.) A. R. F. HESSE.

Toru Imai, *Über die methylierten Eiweißstoffe.* III. *Über die Wirkung des Erepsins auf die methylierten Polypeptide.* (II. vgl. vorst. Ref.) Die Methylierung der Basen zu den entsprechenden Betainen erfolgte mit Dimethylsulfat u. NaOH. *Glycylglycinbetain* (I), kryoskop. Krystalle, F. 238—239°; *Pikrat*, $C_7H_{14}O_3N_2$; $C_6H_2(NO_2)_3OH$, F. 216—217°; $PtCl_4$-Salz, $(C_7H_{14}O_3N_2HCl)_2PtCl_4$, F. 210—211°. — *Diglycylglycinbetain* (II). *Pikrat*, sehr hygroskop.; $PtCl_4$-Salz, $(C_9H_{17}O_4N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, F. 206—207°. — *Triglycylglycinbetain* (III), nicht krystallin. erhalten. I u. II werden durch Erepsin in 100 Stdn. in sodaalkal. Lsg. nicht gespalten; aus III wurde in Borsäure-Alkalilsg. ($p_H = 7,35$) in 212 Stdn. 7,0% N abgespalten. — *Glycylglycin* u. *Diglycylglycin* wurden dagegen unter den angegebenen Bedingungen von Erepsin gespalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **136**. 192—204.) A. R. F. HESSE.

Toru Imai, *Die Wirkung des Erepsins auf die benzoylierten Polypeptide.* (Vgl. vorst. Ref.) *Benzoylglycylglycin*, $C_6H_5CONHCH_2CONHCH_2CO_2H$ (I), aus W. F. 207 bis 208°, wird von Erepsin nicht angegriffen, *Benzoyldiglycylglycin*, $C_6H_5CO(NH \cdot CH_2CO)_2NHCH_2CO_2H$ (II), aus 90%ig. A. F. 216—217°, *Benzoyltriglycylglycin*, $C_6H_5CO(NHCH_2CO)_3NHCH_2CO_2H$ (III), aus W. F. 237—238°, u. *Benzoyltetraglycylglycin*, $C_6H_5CO(NHCH_2CO)_4NHCH_2CO_2H$ (IV), swl. in k. W., Zers. bei 260—263°, werden gespalten, u. zwar II am besten, IV am schlechtesten. — Vf. schließt, daß nur die Polypeptide, welche bei vollständiger Hydrolyse 3 u. mehr Mol. Glykokoll

bilden, durch Erepsin gespalten werden können. Ähnliches gilt wohl auch für die Betaine, daß nämlich auch nur das 3 Mol. Glykokoll u. 1 Mol. Betain liefernde Triglycylglycinbetain angegriffen wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. **136**. 205—13. Kyoto [Japan], Univ.) A. R. F. HESSE.

A. Gottschalk, *Über tierische Carboxylase.* Bei Einw. von Leberbrei (Kaninchen) auf *Brenztraubensäure* in Ggw. von Na_2SO_3 u. Rivanol konnte Vf. B. von *Acetaldehyd* feststellen, wodurch eine Carboxylase im Organismus bewiesen ist. — Der Leberbrei selbst bildet Acetaldehyd nur in Ggw. von O_2. — Ggw. von HCN hemmt jede B. von Acetaldehyd. Acetaldehyd stellt also im tier. Organismus eine Oxydationsstufe dar. — Vf. polemisiert in längeren Ausführungen gegen STEPP u. BEHRENS (Ztschr. f. physiol. Ch. **127**. 80; C. **1923**. III. 268). (Biochem. Ztschr. **146**. 582—88. Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Ther. u. Biochemie.) A. R. F. HESSE.

George Widmark, *Proteolytische Enzyme in der Thymus.* Durch Extraktion von frischem Thymus vom Kalb mit 0,2%ig. CH_3COOH, Filtrieren u. Dialyse wurden Lsgg. erhalten, welche *Casein* am stärksten bei p_H = 5,6 u. *Pepton* am stärksten bei p_H = 7,6 spalteten. — Der Extraktionsrückstand wurde mit 5%ig. NaCl-Lsg. extrahiert, die Lsg. mit $(NH_4)_2SO_4$ gefällt u. der entstandene Nd. nach Dialyse in wenig 0,1-n. NaOH gel. Die Lsg. enthält ein drittes Enzym, das Casein am besten bei p_H = etwa 8 spaltet. — Die Best. der Enzyme erfolgte so, daß nach 3-tägiger Einw. bei 37° die Lsg. mit einer Mischung von Gerbsäure, NaCl, Na-Acetat u. Eg. gefällt u. in einem bestimmten Vol. des Filtrats der N nach KJELDAHL bestimmt wurde. Als Maß für die Enzymwrkg. werden ccm 0,1-n. Säure angegeben, welche zur Neutralisation des überdestillierten NH_3 erforderlich waren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **135**. 122—28. Upsala, Lab. f. physiol. Ch.) A. R. F. HESSE.

Tsou-Hia Hsü, *Zur Kenntnis des gelatinolytischen Leberfermentes.* (Vgl. HATA, Biochem. Ztschr. **16**. 383; C. **1909**. I. 1424.) Aus Leberlsgg. erhält man mit $(NH_4)_2SO_4$ (wenn die Lsg. 50% des Salzes enthält) einen fermenthaltigen Nd. — Trichloressigsäure ist ungeeignet zur Fällung. — Mit Uranylacetat erhielt Vf. keine gleichmäßigen Ergebnisse. — Mit Cholesterin läßt sich ein Teil der Eiweißstoffe fällen, das Enzym bleibt in der Lsg. zurück. — Vf. bestimmte qualitativ das Enzym durch Einw. auf Gelatine, der $^1/_{10}$-n. HCl zugesetzt war. (Biochem. Ztschr. **146**. 540—44. Moabit, Krankenhaus.) A. R. F. HESSE.

J. Broekmeyer, *Neue Eigenschaften der Serum- und Leberlipase.* Die Blutserumlipase wird durch kleine Dosen Cocain maximal gehemmt. Gegen Strychnin ist die Serumlipase weniger empfindlich, 3 ccm n. Menschenserum werden erst durch 10 mg Strychnin. nitric. maximal gehemmt. Die Leberlipase ist cocain- u. strychninfest, auch in Mischung mit Serum. (Klin. Wchschr. **3**. 874—76. Utrecht, Univ.) FRA.

Samuel Henniehs, *Studien über Leberkatalase.* Die Wirksamkeit wird angegeben durch Kat. f. = (Reaktionskonstante) : (Trockenrückstand in 1000 ccm Reaktionsmischung). Sie wird bei 0° ermittelt in 50 ccm Lsg., welche 35 ccm etwa 0,02-n. H_2O_2-Lsg. u. 10 ccm *m*/30 Phosphatpuffer (p_H = 6,8) enthalten. Der Verbrauch an H_2O_2 wird durch Titration mit $KMnO_4$ verfolgt. — Bei 0° besteht gute Proportionalität zwischen Enzymmenge u. Reaktionskonstante. — Die Katalase kann bei p_H = 5 zu 90% an Kaolin (5,5 fache Menge von der Trockensubstanz der Enzymlsg.) adsorbiert werden u. durch Phosphatpuffer (p_H = 7,6) zu 100% eluiert werden. Hierbei steigt die Aktivität um das 16 fache auf Kat. F. 532. — Zur Adsorption von 90% des Enzyms an $Al(OH)_3$ (WILLSTÄTTER u. RACKE, LIEBIGS Ann. **425**. 1; C. **1922**. I. 200) ist das 1,5 fache von der Trockensubstanz der Enzymlsg. an Tonerde erforderlich. Das Optimum der Adsorption liegt etwa bei p_H = 6,0. Durch zweimalige Adsorption mit Tonerde, Elution mit Na_2HPO_4 u. zweimalige Dialyse (die mit großen Enzymverlusten verbunden ist) erhielt Vf. ein Präparat von Kat. f. 521,1, welches die Präparate von MADINAVEITIA (Promot.-Arb., Zürich 1912;

vgl. auch WILLSTÄTTER u. POLLINGER, Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 281; C. 1924. I. 64) mit Kat. f. 66,88 weit übertrifft. — Die Affinitätskonstante der Enzym-Substrat-Verb. wurde zu K_M = 22 berechnet. — Die Thermostabilität ist in konz. Lsgg. größer als in verd. (Biochem. Ztschr. 145. 286—305. Stockholm, Univ.) A. R. F. HE.

Eyvind Rosling, *Untersuchungen über Muskelenzyme.* (Vgl. THUNBERG, Skand. Arch. f. Physiol. 40. 1; C. 1920. III. 390.) Untersucht wird Menschenmuskulatur, die teils bei Sektionen teils von Operationen gewonnen wurde. Es wird die Zeit gemessen, die erforderlich ist, um eine bestimmte Menge Methylenblau durch den bei der Oxydation gewisser organ. Säuren durch die Muskelenzyme frei werdenden H_2 zu entfärben. Die Verss. werden in reagensglasförmigen Gefäßen mit seitlichem Ansatz u. eingeschliffenen Hahnstopfen vorgenommen; durch Absaugen wird möglichst der O_2 entfernt u. nach Schließen des Hahnes die Rk. durch Einsetzen in ein Wasserbad von 40° eingeleitet. Versuchsansatz: In 1 ccm Lsg. sind 40 g Methylenblau, Phosphatpuffer (p_H = 7,45) u. das Na-Salz der zu untersuchenden Säure; hierzu werden 30 cg fein zerteilte, gut ausgewaschene Muskelsubstanz gegeben. — Enzymwrkg. wurde beobachtet gegen *Milch-*, *α-* u. *β-Oxybutter-*, *d-* u. *l-Wein-*, *Lävulin-*, *l-α-Oxyglutar-*, *α-Ketoglutar-*, *Citronen-*, *Bernstein-* u. *Glutaminsäure*; auch bei mehrfach wiederholten Verss. konnte mit der angewandten Methode keine Wrkg. gefunden werden gegen Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian-, Capron-, Oxal-, Malon-, Glutar-, Adipin-, Tricarballyl-, Glykol-, Zucker-, Schleim-, Malein-, α-Croton-, α-Aminobuttersäure, Alanin, Aceton, Glucose. Bei Zusatz von *Fumar-* oder *l-Äpfelsäure* kommt die zunächst schneller als im Kontrollvers. stattfindende Entfärbung bald zum Stillstand u. wird dann vom Kontrollvers. überholt. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. — Aus der Tatsache, daß die Haltbarkeit (bei +1°) der verschiedenen Wrkgg. sehr verschieden ist, schließt Vf. auf das Vorhandensein einer Reihe von Enzymen: *Bernsteinsäureenzym* (I), *Citronensäureenzym* (II), *Milchsäureenzym* (III). I bewahrt seine Aktivität lange Zeit, II nimmt gleichmäßig ab, III geht nach 24 Stdn. auf einen geringeren Wert, der dann unverändert beibehalten wird. Wie III scheinen sich auch *β-Oxybuttersäure-* (IV) u. *Glutaminsäureenzym* (V) zu verhalten. — Durch Waschen des Muskels mit physiol. NaCl-Lsg. wird die Wrkg. von IV u. V bedeutend erhöht. Durch Ca- oder K-Salze werden IV u. V dann wieder geschwächt. — Durch einen streng asept. durchgeführten Vers. wurde gezeigt, daß jede Bakterienwrkg. ausgeschlossen ist. — Die durch IV erfolgende Umsetzung steigt mit steigender Konz. der Säure, bis bei etwa 1‰ Säure ein Höchstwert erreicht wird. — Aktivierungsverss. mit Insulin verliefen negativ. — Bei Hundemuskulatur wird die für IV u. V beschriebene durch physiol. NaCl-Lsg. erhöhte Wrkg. nicht gefunden, während sie bei Affenmuskulatur für IV beobachtet wird. (Skand. Arch. f. Physiol. 45. 132—55. Kopenhagen, Univ.) A. R. F. HESSE.

Carlo Vercesi, *Über den normalen Diastasegehalt des Blutes, des Harnes, des Colostrums, der Muttermilch und des fötalen Blutes.* I. Mitteilung. Der Diastasegehalt von Harn u. Blutserum wächst im Laufe der Schwangerschaft ständig an. Serum des fötalen Nabelschnurblutes hatte wesentlich geringeren Gehalt als das mütterliche. Colostrum enthielt reichlich Diastasen, die ebenso wie der Gehalt in Blut u. Harn im Wochenbett zurückgingen. Als Ursprungsort der Extradiastasen werden Placenta u. Mamma, als Ursache Änderungen des Wechselspiels der Hormone angenommen. (Folia gynaecol. 18. 309—29. 1923. Genova, Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 137. 1924. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

E₂. Pflanzenchemie.

C. Charaux, *Über die Manna des Johannisbrotbaumes und den daraus gewonnenen Zucker. Identität dieses Zuckers mit Pinit oder Methyl-d-inosit.* Die

Ausschwitzungen der Zweige von Ceratonia siliqua sind ll. in W., enthalten offenbar etwas Tannin (mit $FeCl_3$ blaugrün, mit Bleiessig Nd.), weder Rohrzucker noch Gummi, Dextrin oder Stärke. Die Lsg. in 95%ig. A. scheidet nach einiger Zeit Krystalle (84% der ursprünglichen M.) ab, die sich als *Pinit* (*Methyl-d-inosit*) erwiesen. (Bull. de la soc. de chim. biol. 4. 597—600. 1922; Ber. ges. Physiol. 24. 71. 1924. Ref. WREDE.) SPIEGEL.

P. Karrer, A. P. Smirnoff, H. Ehrensperger, J. van Slooten und Max Keller, *Über Toxine.* I. *Zur Kenntnis des Ricins.* Nach dem von OSBORNE, MENDEL u. HARRIS (Amer. Journ. Physiol. 14. 259; C. 1905. II. 1104) angegebenen Verf. wurde aus Ricinpreßkuchen Ricin hergestellt, das durch Adsorptions- u. Elutionsverf. möglichst weitgehend gereinigt wurde. Ausbeute aus entölten Rückständen 22% u. aus nichtentölten 13%. Der Reinheitsgrad wurde am Kaninchen durch Best. der Toxizität bei intravenöser Darreichung festgestellt. Von den reinsten Präparaten wirkten bereits 0,003—0,005 mg pro kg Kaninchen letal. Ein wesentlicher Unterschied bei subcutaner u. intravenöser Darreichung wurde nicht festgestellt. Kaolin adsorbiert aus dem Rohricin nur einen sehr kleinen Anteil, der etwa 10 bis 20 mal weniger wirksam ist, als das Ausgangsmaterial. Die Toxizität des in der Lsg. verbliebenen Ricins ist ungefähr gleich wie vor der Kaolinbehandlung. Sehr brauchbar erwies sich ein bas. Al-Sulfat, welches sich abscheidet, wenn man zu einer Lsg. von $Al_2(SO_4)_3$ solange NH_3 zufügt, bis die Lsg. neutral reagiert. Zur Adsorption trägt man dasselbe in eine 2—4%ig. Ricinlsg. ein. Die Elution erfolgt mit HCl, CH_3CO_2H, NaH_2PO_4 oder Na_2HPO_4. Die Elution wird dialysiert u. unterhalb 40° eingedampft. Das Verf. wird mehrmals wiederholt. Zur Elution erwies sich NaH_2PO_4 am geeignetsten. Die gereinigten Präparate waren weiß, in W. klar l., Al-frei u. aschearm. Die Toxizität war nicht höher als im Rohricin (0,004 bis 0,005), jedoch war die Giftigkeit des nichtadsorbierten Anteils (30—50% der Ausgangssubstanz) bedeutend geringer. $Al(OH)_3$, in der Hitze mit NH_3 gefällt oder $Al(OH)_3$-C (WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1117; C. 1923. III. 186), sind sehr schlechte Adsorptionsmittel für Ricin. Durch Fällungen mit $AgNO_3$ oder $ZnCl_2$ konnte ein eiweißfreies Prod. erhalten werden.

Gegen Trypsin — (Verdauung durch Hundepankreassaft oder Glycerinextrakt aus Pankreas) — erwies sich Ricin relativ resistent. Selbst nach einer Verdauungszeit von über 5 Monaten hatten 40 ccm Pankreassaft 50 g Ricineiweiß nur zu $^2/_3$ verdaut. Die Spaltung, welche durch Best. des NH_3-N verfolgt wurde, entspricht anfangs einer monomolekularen Rk., doch ist ihr Verlauf von den Untersuchungsbedingungen ziemlich stark abhängig. Aus dem partiell hydrolysierten Gemisch gelingt es durch Dialyse oder durch Adsorption ein Prod. zu isolieren, welches die Ausgangstoxizität besitzt. Die Abnahme der Giftigkeit vollzieht sich streng proportional der Eiweißverdauung. Es wird daraus geschlossen, daß die Giftigkeit an die Eiweißnatur des Ricins gebunden ist, obschon andererseits Andeutungen vorhanden sind, welche dafür sprechen, daß das eigentliche Toxin nur ein Bruchteil des gesamten Eiweißkomplexes ausmacht. Die untersuchten Rohricine zeigten folgende Zus.: Feuchtigkeit 8,5—13,4%, Asche 0,33—1,1%, koagulabler Anteil 19,1—25,8, $[\alpha]_D$ = —42,0°, Gesamt-N 17,6—18,6%, Humin-N 0,13—0,18%, Amid-N 2,22—2,25%, Monoaminosäuren-N 10,0—11,04%, Hexonbasen-N 5,2, davon 3,6% Arginin-N. Auch das aus dem Adsorbat freigemachte Ricin weist eine analoge Zus. auf, dagegen zeigt ein Ricinpräparat, das als unverdauter Rest aus einer Verdauungsfl. isoliert wurde, bemerkenswerte Abweichungen: Feuchtigkeit 7,6, Asche 7,6, koagulabler Anteil 18,5, Gesamt-N 15,0, Humin-N 0,10, Amid-N 1,7, Monoaminosäuren-N 9,80, Hexonbasen-N 3,0%, davon Arginin-N 1,0%. Der Unterschied betrifft hauptsächlich die Argininfraktion. In der Asche finden sich: $Ca^{\cdot\cdot}$, $Na^{\cdot}$, Spuren $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, SO_4'', Cl', dagegen kein PO_4'''. Die Analyse der Spaltprodd. ergab

folgende Werte: Huminsubstanz 1,8, NH_3 2,8, Glykokoll 0,0, Alanin 1,0, Valin 2,0, Leucin 16,0, Phenylalanin 0,4, Tyrosin 2,7, Cystin 1,0, Serin ?, Prolin 4,6, Oxyprolin 0,0, Asparaginsäure 2,0, Glutaminsäure 20,0, Oxyglutaminsäure 0,0, Tryptophan 0,4, Arginin 11,7, Lysin 6,3, Histidin 0,0, ungespaltene Peptidanhydride 2,0%. Die Komplexität des im Ricin enthaltenen Eiweißkörpers ergibt sich aus der Tatsache, daß nur ein Teil koagulabel ist u. daß bei der Titration in 40 bezw. 90%ig. A. nach WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**. 2988; C. **1921**. II. 303) ganz verschiedene Äquivalentgewichte angezeigt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **135**. 129—66. Zürich, Univ.) GUGGENHEIM.

D. Breese Jones und **C. E. F. Gersdorff**, *Eiweißstoffe von Weizenkleie. I. Isolierung und Elementaranalysen von einem Globulin, Albumin und Protamin.* In k. W. gewaschene reine Weizenkleie enthielt: 1. *Albumin* (16,64% des Gesamteiweiß): Gerinnungspunkt 60—65° je nach Lsg. — 2. *Globulin* (13,62%): fällbar in 0,4—0,65% gesätt. $(NH_4)_2SO_4$. Gerinnung in 4%ig schwach saurer NaCl-Lsg. bei 95°. — 3. In 80%ig. sd. A. l. *Eiweiß* (31,01%): durch absol. A. fällbar; kein Gliadin. Analysenergebnisse von 1, 2 u. 3 s. im Original. (Journ. Biol. Chem. **58**. 117—31. Washington.) MÜLLER.

E_3. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Henri Coupin, *Über Bildung von Ozon durch grüne Pflanzen.* In einer feuchten Kammer (Glasglocke) stellte Vf. etwa 8—10 cm hohe *Erbsenpflänzchen* auf u. legte daneben 2 Streifen rotes Lackmuspapier, von denen einer nur mit W., der andere mit KJ-Lsg. befeuchtet war. Im Licht zeigte der mit KJ befeuchtete Streifen bald leichte Bläuung, was Vf. auf die B. von KOH durch das aus den Pflanzen gebildete *Ozon* zurückführt. Im Dunkeln stehende, sowie nicht chlorophyllführende Pflanzen zeigten diese Rk. nicht. Möglicherweise ist die O_3-reichere Landluft auf solche O_3-Bildung der Pflanzen zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1572—73.) HABERLAND.

W. F. Gericke, *Die günstige Wirkung der vorübergehenden Erschöpfung des Bodens an wesentlichen Elementen auf das Pflanzenwachstum.* Versuchspflanzen, die vorübergehend in unvollständigen Nährlsgg. gezogen wurden, zeigten erhöhtes Wachstum. Das überzeugendste Resultat ergaben Kulturen, die einen Monat in v. Lsg. gezogen, in eine Lsg. mit Mangel an K verpflanzt wurden. (Science **54**. 321—24. Univ. of California.) JUNG.

Rudolf Flury, *Zur Frage des Vorkommens, der autolytischen Neubildung sowie der physiologischen Bedeutung der Milchsäure in pflanzlichen Geweben.* Bei Unters. pflanzlicher Zellen (Hefe, Spinat, Lupinen, Kartoffeln) frisch oder bei Toluolautolyse mit oder ohne Zusatz von Phosphatpuffermischung ergab sich kein sicherer Anhaltspunkt, daß ein Analogon des *Lactacidogens* auch in pflanzlichen Geweben eine physiol. bedeutsame Rolle spiele. (Biochem. Ztschr. **146**. 297—301. Wien, Univ.) WOLFF.

Wilhelm Sigmund, *Über die Einwirkung von Stoffwechsel-Endprodukten auf die Pflanzen. III. Einwirkung N-freier pflanzlicher Stoffwechsel-Endprodukte auf die Keimung von Samen: ätherische Öle, Terpene u. a.* (II. vgl. Biochem. Ztschr. **62**. 339; C. **1914** II. 54) Die Versuchsanordnung war wie in den früheren Mitt. — Von den untersuchten äth. Ölen hat *Senföl* die stärkste toxische Wrkg.; es tötet als Dampf wie als Quellungsfl. die Keimlinge aller Versuchspflanzen. Die Giftwrkg. nimmt bei weiteren Ölen in folgender Reihe ab: *Nelken-, Kümmel-, Anis-, Fenchel-, Geranium-, Pfefferminz-, Rosmarin-, Thymianöl.* Verhältnismäßig wenig schädigen *Bergamott-, Cedern-, Citronen-, Eucalyptus-, Rauten-, Wacholderbeeröl.* — *Knoblauchöl* u. *Terpentinöl* beeinflußten im Quellungsversuch die Keimlinge weniger als in Dampfform. — *Cymol, d-* u. *l-Limonen, d-* u. *l-Pinen* u. *Styrol* beeinflussen

wenig. — *Terpineol* ist schädlicher als *Borneol*, *Linalool*, *Menthol* u. *Terpinhydrat*. — *Benzaldehyd*, *Citral* u. *Zimtaldehyd* wirken nahezu tödlich, *Anisaldehyd* etwas weniger, *Valeraldehyd* u. *Vanillin* ziemlich wenig giftig. — Bei Ketonen war die Wrkg. *Carvon* > *Campher* > *Fenchon* > *Eucalyptol*. — Phenole (*Carvacrol*, *Thymol*, *Apiol*, *Safrol*) wirken stark giftig, *Anethol* etwas weniger. — *Anissäure* beeinflußt sehr wenig. — *Salicylsäuremethylester* ist für den Keimling ein ziemlich starkes Gift. (Biochem. Ztschr. 146. 389—419. Prag, Deutsche techn. Hochsch.) A. R. F. HE.

Gerbert Grohmann, *Zur Kenntnis Wasserstoff oxydierender Bakterien.* Als Wasserstoff- oder Knallgasbakterien werden autotrophe Arten bezeichnet, die bei Ggw. von freiem O_2 langsam H_2 verbrennen u. die dabei auftretende chem. Energie zur Assimilation von CO_2 verwenden. Ihre Autotrophie ist fakultativ, sie vermögen auch bei ausschließlicher Darbietung von organ. Substanzen gut zu wachsen. (Vgl. RUHLAND, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 40. 141; C. 1922. III. 884) Nach den bisherigen Unterss. sind sie im Erdboden anscheinend allgemein verbreitet, Vf. fand sie auch in reinem Leitungswasser (Tübingen) u. gesellte den bisher bekannten Formen 10 neue, davon 7 Sporenbildner, sämtlich Stäbchenbakterien, zum Teil beweglich, dann mit peritrichen Geißeln. Ein Mikrococcus, der auch gut Knallgas kondensierte, ging bei Weiterzucht auf organ. Böden ein. Es ist also nicht richtig, daß nur wenige Formen derartiger Bakterien bestehen, wahrscheinlich finden sich ganz verschiedene in den verschiedenen Böden. Bei Fortzüchtung auf organ. Böden geht allgemein das Wachstum mehr u. mehr zurück. Bei autotropher Ernährung in H_2-Atm. bildete jede Form eine ganz spezif. Kahmhaut aus in mehr oder weniger Schleim gehüllten Bakterienbaufen, häufig auch mit tröpfchenartigen, stark lichtbrechenden, oft sehr regelmäßig verteilten, verhältnismäßig großen Körperchen, deren Natur vorläufig nicht festgestellt werden konnte. — Da organ. Substanz die Quelle von H_2 im Boden ist, sollten Knallgasbakterien eigentlich nur vorkommen, wo sich solche findet. Vf. fand Dünensand von einer vegetationsfreien Stelle der Ostseeküste von Wasserstoffbakterien frei. — Die verschiedenen aus kalkreichen u. kalkarmen Böden isolierten Formen werden summar. geschildert, eingehender der schon von RUHLAND gezüchtete, durch Polymorphismus ausgezeichnete *Bac. pycnoticus*. Schwierigkeiten entstanden bei den Unterss. dadurch, daß die Bakterien aus noch nicht völlig festgestellten Gründen die Fähigkeit zur Kondensation von Knallgas verloren. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 61. 256—71.) SPIEGEL.

C. Stapp, *Über die Reservoinhaltstoffe und den Schleim von Azotobacter chroococcum.* I. Reservestoffe. Von diesen speichert Azotobacter hauptsächlich fettartige Substanzen. Das *Azotobacterfett*, durch Ä. u. Chlf. extrahierbar, besteht vorwiegend aus Fettsäureglycerinestern, enthält aber auch unverseifbare, vielleicht wachsartige Bestandteile, vielleicht auch sterinartige Substanzen u., da nach Verseifung des in Chlf. l. Anteils mit NaOH u. Na_2CO_3 wenigstens „ganz schwache" PO_4-Rk. eintrat, auch Phosphatide. — Ferner findet sich *Volutin*, wahrscheinlich freie Nucleinsäure, aber in sehr schwankender Menge. — *Glykogen* (vgl. HEINZE, Naturwissenschaften 5. 153; C. 1917. I. 831) konnte Vf. in den Zellen nicht feststellen, ebensowenig *Iogen*. — II. Schleim, den der Azotobacter bildet, besteht aus einem kohlenhydratartigen Stoff, der bei Inversion rechtsdrehenden, reduzierenden u. vergärbaren Zucker liefert, positive Furfurolrk. gibt, frei von eiweiß- oder mucinhaltigen Stoffen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 61. 276—92. Berlin-Dahlem, Biolog. Reichsamt.) SPIEGEL.

J. Brinkmann, *Reagensglasstudien zur bactericiden Wirksamkeit des Hexals und Neohexals.* (Vgl. Münch. med. Wchschr. 71. 298; C. 1924. I. 2180. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 39. 495; C. 1924. I. 2795.) Hexal u. Neohexal zeigten im Reagensglas gegenüber verschiedenen Bakterienarten (Coli, Typhus, Shiga-Kruse,

Staphyloc. aureus, Streptoc. hämolyticus, Pneumokokken, Diplococc. Wiesner, Diphtherie) mittlere baktericide Wrkg.; diese versagt aber bei Aufschwemmung in physiol. NaCl-Lsg. schon bei 0,1 : 100, in eiweißhaltigen Medien noch früher, was auf chem. Bindung der beiden Komponenten, Formaldehyd u. Sulfosalicylsäure (diese bindet sich rascher als jener), an die Eiweißkörper zurückgeführt wird. Spezif. Wrkg. gegen eine der geprüften Bakterienarten ließ sich nicht feststellen. Träger der baktericiden Wrkg. ist der Formaldehyd, der aus dem Hexamethylentetramin unter dem Einfluß der Sulfosalicylsäure freigemacht wird. Dasselbe ist auch bei anderen Urotropinderivr. der Fall, doch ließ sich zeigen, daß die Hexale die anderen zum Vergleich herangezogenen Präparate (*Urotropin*, *Myrmalid*, *Borovertin*, *Cystopurin*, *Formamint*, *Amphotropin*, *Allotropin*, *Saliformin*) in der Wrkg. auf die Acidität des Harnes, worin nur *Helmitol* gleichkommt, u. damit auch in der baktericiden Wrkg. übertreffen. Diese kommt aber erst nach Stdn. zur vollen Auswirkung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **91**. 426—44. Jena, Univ.) SPIEGEL.

Charles E. Bills und **David I. Macht**, *Ein quantitativer protozoocider Vergleich einiger Opiumalkaloide.* Bei $p_H = 5,7$ kann die Giftigkeit der folgenden Alkaloide für *Paramaecium* durch die beigesetzten Vergleichszahlen ausgedrückt werden: *Morphin* u. *Codein* 1, *Dionin* fast 2, *Heroin* fast 7, *Thebain* u. *Pantopin* 30, *Papaverin* $>$ 30, *Peronin* $>$ 100. Bei abnehmender [H'] wird die Giftigkeit von Morphin ein wenig vermindert, diejenige von *Codein*, *Heroin* u. *Thebain* sehr beträchtlich erhöht. Es scheint, daß die Paramäcien sich an schwach giftige Konzz. der Opiumalkaloide gewöhnen können u. durch Einw. von subtox. Dosen Heroin oder Codein auch gegen tox. Dosen des betreffenden Alkaloids widerstandsfähiger werden. Ob die erhöhte Widerstandsfähigkeit auch gegenüber verwandten Alkaloiden besteht, ist zweifelhaft. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **23**. 261—68. JOHNS HOPKINS Univ.) SPIEGEL.

Torahiko Ikoma, *Studien über Bakteriophagenwirkung.* I. *Vermögen durch Bakteriophagen abgebaute Bakterien Agglutinin zu binden?* Nach Einw. eines aus Taubenkot hergestellten Bakteriophagen konnte durch die auf 56° erhitzte oder keimfrei filtrierte Kultur des Shigaschen Dysenteriebacillus kein Agglutinin gebunden werden. — II. *Werden bei der Bakteriolyse Bakteriophagen frei?* Mit der Fl., die bei der Bakteriolyse von Choleravibrionen im Pfeifferschen Vers. entstand, konnte auf frische Vibrionen, auch nach Anreicherungsvers., keine bakteriolyt. Wrkg. erzielt werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **91**. 554—56. Wien, Staatl. Serotherapeut. Inst.) SPIEGEL.

Fr. Passini und **Fr. Bauer**, *Prüfung von Stämmen des E. Fränkelschen Gasbrandbacillus auf ihr Vermögen, Urobilin zu bilden.* Von 11 Stämmen des Fränkelschen Gasbrandbacillus zeigten 6 mehr oder minder kräftige Urobilinbildung, von letzteren ergaben 2 sehr intensive Fluorescenz im Kulturfiltrate. Die nicht urobilinbildenden Gasbrandstämme stammen nicht aus dem Darmkanal. (Wien. med. Wchschr. **74**. 1072—73. Wien, Leopoldstädter Kinderhospital.) FRANK.

Auguste Lumière, *Über die Veränderlichkeit der Milchsäuregärung.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 258; C. **1924**. I. 1396) Gegenüber den Kritiken von CARDOT (Ann. Inst. Pasteur **37**. 988; C. **1924**. I. 1050) führt Vf. Versuchsergebnisse zur Stütze seiner Ansicht (vgl. Ann. Inst. Pasteur **37**. 967. 997; C. **1924**. I. 1050) an. (Ann. Inst. Pasteur **38**. 344—57.) SPIEGEL.

A. N. Lebedew und **A. N. Polonski**, *Über die Gärung der Brenztraubensäure in Gegenwart von Zucker.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **132**. 275; C. **1924**. I. 2610). LEBEDEW hatte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**. 3266) entgegen der Meinung anderer Zweifel geäußert, daß bei der Gärung durch lebende Hefe die Ggw. von $C_{12}H_{22}O_{11}$ eine Red. des CH_3CHO bedinge. Um den Einfluß des Rohrzuckers bei der alkoh.

Gärung auf die B. von C_3H_4O u. andere Gärungsprodd. festzustellen, wurden eine Reihe Verss. angestellt, in denen $C_3H_5O_3$ u. $C_{12}H_{22}O_{11}$ mit u. nebeneinander vergoren wurden. — Bei der Vergärung (Zimmertemp.) nebeneinander durch LEBEDEW-Hefe verschiedenen Alters (2 Jahre u. 3 Monate) wurde beobachtet, daß die jüngere Hefe auf Zucker viel energ. wirkt als die ältere, bei der die Wrkg. sich nur allmählich steigert. $C_3H_5O_3$ wird in kürzerer Zeit vergoren als $C_{12}H_{22}O_{11}$. Unterschied zwischen Zymase u. Carboxylase. — Bei der Vergärung äquimolekularer Mengen $C_{12}H_{22}O_{11}$ u. $C_3H_5O_3$ nebeneinander (Zimmertemp.), gibt das erstere 2 mal mehr CO_2, 6 mal mehr C_2H_6O u. die gleiche Menge C_2H_4O. Die Gärung miteinander verläuft anders. Es wird erheblich mehr CO_2, dagegen weniger C_2H_5OH u. die gleiche Menge CH_3CHO gebildet, als aus der Summe beider zu erwarten wäre. Die Erklärung dieses Vorgangs durch PALLADIN, GROMOW u. MONTEWERDE (Ber. d. russ. Akad. d. W. 1914. 297) ist nicht stichhaltig, da sie mit Macerationssaft gearbeitet haben, der viel empfindlicher als Hefe ist u. von der Acidität oder Alkalinität des Lösungsmediums beeinflußt wird. — Der aus dem Gärungsprod. abdest. A. wurde nach NICLOUX bei Konz. von 0,5—2‰ titriert. Die Menge des aus CH_3CHO entstandenen A. war die gleiche, ob Zucker zugegen war oder nicht. Die errechnete Konstante gibt nur eine Vorstellung über die relative Geschwindigkeit des Prozesses. Die Ggw. von CH_3COCO_2H beeinträchtigt die Geschwindigkeit der Gärung des Zuckers. Eine Konz. von 0,8% freier Säure bleibt auf die Vergärbarkeit ohne Einfluß, verlangsamt aber die Rk. ums 3-fache der Geschwindigkeit bei 0,4%ig. Konz. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Verd. sehr begünstigt. Die Abnahme der Konstante mit der Zeit ist bei der Zymase durch die Wrkg. proteolyt. Enzyme zu erklären, bei der Carboxylase durch schädliche Wrkg. des sich vermehrenden CH_3CHO.

Eine Reihe anderer Verss. sollten eine Gesetzmäßigkeit zwischen der Menge der angewandten $C_{12}H_{22}O_{11}$ u. des entstehenden CH_3CHO feststellen. Es zeigte sich, daß es eine solche nicht gibt. $C_{12}H_{22}O_{11}$ u. CH_3CHO wurden stets im äquimolekularen Verhältnis angewandt u. bei Zimmertemp. vergoren. Die Erhöhung der Temp. bei früheren Verss. auf 70° war ohne Einfluß auf die Resultate, u. die Zufügung von Toluol änderte sie auch nicht wesentlich. — Die Vff. folgern, daß $C_{12}H_{22}O_{11}$ im Gärungsprod. sehr wenig oder gar nicht reduzierend wirkt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 49. 328—44. 1917.) KUNAU.

A. N. Lebedew und A. N. Polonski, *Über die Vergärung der Glycerin- und Brenztraubensäure.* LEBEDEW hatte berichtet, daß durch Macerationssaft oder durch LEBEDEW-Hefe, die *Glycerinsäure* nach dem Schema: $\rightarrow CO_2 + CH_3CHO + H_2O$ zerfällt. An einer Reihe von Verss. wurde die quantitative Seite dieses Prozesses studiert u. auch die *Brenztraubensäure* mit in den Kreis der Unters. gezogen. — Die Glycerinsäure wurde bei verschiedenen Tempp. vergoren u. die gebildeten Mengen CO_2, CH_3CHO, C_2H_5OH u. der flüchtigen Säuren bestimmt. Ein Teil der Glycerinsäure war nicht nach dem oben angegebenen Schema zerfallen, obgleich auch unter Entw. von CO_2. Augenscheinlich erleiden alle durch Hefe vergärbaren Säuren neben der Abspaltung der Carboxylgruppe noch eine tiefer gehende Zers. Es ist möglich, daß die Hefe fähig ist, sie teilweise bis zu CO_2 abzubauen entweder auf Kosten des gebundenen O_2 oder durch Abspaltung von H_2 mit Hilfe geeigneter Acceptoren.

Die Verss. mit Brenztaubensäure wurden in neutraler u. saurer Lsg. ausgeführt. In neutraler Lsg. wurde viel mehr CO_2 entwickelt als in saurer. Die Zugabe von H_2SO_4 war ohne wesentlichen Einfluß Während in neutraler Lsg. die Gärung bei 1,6%ig. Konz. noch sehr energ. verläuft, muß sie in saurer Lsg. auf 0,8% erniedrigt werden. — Es wurden CO_2, CH_3CHO, C_2H_5OH u. die flüchtigen Säuren genau bestimmt. In neutraler oder schwach saurer Lsg. verläuft die Rk. genau

nach obigem Schema, wobei CH_3CHO teils in C_2H_5OH verwandelt wird, teils als Acceptor für H_2 dient. In saurer Lsg. verläuft diese Rk. viel langsamer unter B. von doppelt soviel CO_2. Die Gärungsverss. von Brenztrauben- u. Glycerinsäure zeigten, daß erstere 2 mal soviel CO_2 entwickelt als letztere. Die Vff. suchen dieses durch B. von 1 Mol. Brenzweinsäure aus 2 Mol. Brenztraubensäure zu erklären, was auch mit den für saure Lsg. gefundenen Zahlen übereinstimmt. Sollte Brenztraubensäure ein Zwischenprod. der alkoh. Zuckergärung sein, so müßten folgende Voraussetzungen eintreffen: 1. Brenztraubensäure müßte bei gleicher Konz. schneller als Zucker vergären. 2. Gleicher Abbau in saurer u. neutraler Lsg. 3. Vollständige Vergärbarkeit. 4. Ihre Ggw. dürfte die Gärung des Zuckers nicht verlangsamen. Keine dieser Voraussetzungen trifft ein. Die Vff. zweifeln die Richtigkeit der Theorie von der Brenztraubensäure als Zwischenprod. bei der alkoh. Gärung an u. glauben mit noch größerem Recht dann auch Glycerinsäure als Zwischenprod. ansehen zu können. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **49**. 344—57. 1917. Nowotscherkask.) KUNAU.

E_5. Tierphysiologie.

Nils V. Bildsten, *Mikrobestimmung von Methylalkohol im Blute.* Verwandt wurde die Methode von WIDMARK (Biochem. Ztschr. **131**. 473; C. **1923**. II. 987) mit einigen kleinen techn. Verbesserungen. Eine eingenommene CH_3OH Menge von <1 g/kg kann quantitativ bestimmt, die Veränderungen der Konz. im Blute können durch Serienbestst. leicht verfolgt werden. 0,8 g/kg werden von Kaninchen langsam ausgeschieden; 6—8 Stdn. nach der Injektion tritt eine zeitweilige Erhöhung der Konzentrationskurve ein. (Biochem. Ztschr. **146**. 361—69. Lund, Med.-chem. Inst.) WOLFF.

Frank P. Underhill und **Samuel Karelitz jr.**, *Der Einfluß von Hydrazin auf die Konzentration des Blutes und seinen Zuckergehalt.* Nach N_2H_4 nimmt die Konz. des Blutes stark zu, W. strömt in die Gewebe ein. Der Blutzucker sinkt stark, doch nicht parallel der Konz.-Änderung. — Der Hypoglykämie geht eine kurz dauernde Hyperglykämie ohne Nierenschädigung u. Glykosurie voraus. (Journ. Biol. Chem. **58**. 147—51. New Haven.) MÜLLER.

W. R. Bloor, *Die Fettsäuren des Blutplasmas.* II. *Die Verteilung der ungesättigten Säuren.* (I. vgl. Journ. Biol. Chem. **56**. 711; C. **1923**. III. 1098.) Die ungesätt. Fettsäuren des Blutplasmas wurden in hohem Grade in Verbindung mit Cholesterin gefunden. Trotz der chem. Unempfindlichkeit der Cholesterinester muß man ihnen daher eine Bedeutung für den Fettstoffwechsel beimessen. Ob auch die Phospholipoide eine Rolle dabei spielen, läßt sich nach den bisherigen Ergebnissen bezüglich der Lecithinfraktion nicht sicher entscheiden, doch ist eine Beteiligung wahrscheinlich. Die Cholesterinester des Blutplasmas enthalten nicht nur Palmitin- u. Ölsäure, sondern in erheblichem Maße auch stärker ungesätt. Säuren. (Journ. Biol. Chem. **59**. 543—56. Rochester [N. Y.], Univ. of Rochester.) SPIEGEL.

Henry Jackson, jr., *Untersuchungen über Nucleinstoffwechsel.* II. *Die Isolierung eines Nucleotides aus menschlichem Blut.* (I. vgl. Journ. Biol. Chem. **57**. 121; C. **1923**. III. 1329.) Das nach der früheren Unters. im menschlichen Blute anzunehmende Nucleotid wurde aus dem Nd. durch U-Nitrat isoliert, indem dieser mit möglichst wenig H_2SO_4 gel., das Nucleotid mit $HgSO_4$ u. nach Zerlegung dieses Nd. mit $(NH_4)HS$, Fällung der anorg. Phosphate mit Magnesiamischung u. Ansäuern mit Essigsäure durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ gefällt, schließlich durch Zerlegung des Pb-Nd. mit H_2S in Freiheit gesetzt u. im Vakuumexsiccator eingedunstet wurde. Zähe, leicht gelbe, in W. sll., in A. unl. M. Die stark saure wss. Lsg. gibt mit Orcin u. HCl beim Kochen stark blauviolette Färbung, mit Phloroglucin + HCl tiefkirschrote, in Amylalkohol ein Absorptionsband bei der D Linie zeigend. Durch

Verreiben mit alsol. A. läßt sich die M. in ein sandiges Pulver überführen, das nach nochmaliger Reinigung über das neutrale Pb-Salz 14,40% N, 9,52% Gesamt-P u. 4,64% Purin-P zeigte u. 52% Adeninpikrat (Vergleich dieses Pikrats u. des Sulfats mit entsprechenden Salzen aus Hefe) lieferte. Es scheint ein Gemisch von etwa gleichen Teilen Purin- u. Pyrimidinnucleotid vorzuliegen. (Journ. Biol. Chem. **59**. 529—34. Boston, Boston City Hosp.; HARVARD Med. School.) SPIEGEL.

J. Daniel und **F. Högler**, *Über Veränderungen im Quellungszustande der Blutkolloide nach peroraler Zufuhr von Lösungen verschiedener Elektrolyte und Anelektrolyte.* Hypoton. NaCl-Lsgg. rufen deutliche Hemmungen der W.- u. Cl-Verdünnung hervor, hyperton. wirken diuret. u. nur schwach blutverdünnend. Auch andere *Na*-Salze rufen Blutverdünnung hervor, mit zunehmender Konz. u. Menge deutlicher, nur bei $NaHCO_3$ ging leichte Eindickung voraus. Deutliche Eindickung fand sich nebst starker Diurese nach *KCl* sowohl in hyper- wie in hypoton. Lsg., ähnlich nach $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ KCl kompensiert NaCl. Nichtelektrolyte haben keinen wesentlichen Einfluß auf die Blutkonz. (Wien. Arch. f. inn. Med. **6**. 355 bis 372. 1923. Wien, Kaiserin ELISABETH-Spital; Ber. ges. Physiol. **24**. 102. 1924. Ref. VAN REY.) SPIEGEL.

Zoltán Aszódi, *Über den Harnstoffgehalt der roten Blutkörperchen.* Nach den Verss. des Vfs. besteht im Harnstoffgehalt von Plasma u. roten Blutkörperchen des nierengesunden Menschen kein nachweisbarer Unterschied. Bei Nierenkranken kann das Plasma den Harnstoff in etwas größerer Konz. enthalten als die roten Blutkörperchen. (Biochem. Ztschr. **146**. 343—48. Budapest, Univ.) WOLFF.

R. Brinkman und **A. von Szent-Györgyi**, *Über die lipolytische Theorie der Immunhämolyse.* Mit der Fettsäurebestimmungsmethode des Vfs. (s. S. 378) konnte bei der Immunhämolyse kein Freiwerden von höheren Fettsäuren nachgewiesen werden. — Nach vollständiger Komplementablenkung ist die lipolyt. Kraft des Serums Monobutyrin gegenüber ungeschwächt erhalten. Die Blutlipase kann also mit dem Komplement nicht ident. sein. (Biochem. Ztschr. **146**. 212—16. Groningen, Reichsuniv.) WOLFF.

Gerolamo Cuneo, *Über Carbophosphid und seine Wirkung auf das Blutserum.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **32**. II. 353; C. **1924**. I. 2377.) Leitet man PH_3, dargestellt aus alkoh. KOH u. P, gereinigt durch $CaCl_2$ u. Terpentin, in eine 20%ig. Lsg. von $COCl_2$ in Toluol, so scheidet sich allmählich ein hellgelbes bis orangegelbes, in allen Lösungsmm. unl. Pulver, *Carbophosphid* ab, dessen Zus. der Formel $CO(PH_2)_2$ entspricht. Zers. gegen 250°. Ist augenscheinlich ein Polymeres jener Formel. Enthält mitunter etwas P, der wohl durch Einw. der gebildeten HCl auf Carbophosphid entsteht, denn auf PH_3 wirkt HCl unter den Versuchsbedingungen nicht ein. Diese Nebenrk. läßt sich durch Zusatz von $ZnCO_3$ ausschließen. Die übliche Verbrennung mit $PbCrO_4$ liefert unbrauchbare Ergebnisse, bessere, aber auch ungenaue die feuchte Verbrennung mit H_2SO_4 u CrO_3. An feuchter Luft allmähliche Zers. unter B. von CO_2, PH_3 u. O haltigen P-Verbb. Mit verd. KOH zerfällt Carbophosphid quantitativ in CO_2 u. PH_3. — *Äthylphosphin* gibt mit $COCl_2$ wohl eine krystallisierte Verb., die sich aber schon während der Darst. wieder zersetzt.

Das Carbophosphid verhindert die Fäulnis von *Blutserum* u. verwandelt es bei 10—12 tägigem Erwärmen auf 38—40° in eine pastenartige M., durchsetzt mit weißen Flocken, wobei die anfangs alkal. Rk. in eine saure übergeht. Die Flocken lösen sich leicht in sehr verd. Alkalien u. werden durch Essigsäure oder Mineralsäuren wieder gefällt. Sie enthalten 14,31% N u. ca. 3% P, welcher organ. gebunden ist, sind ferner l. in W. mit saurer Rk., in Lsgg. von Na_2HPO_4 u. Na-Acetat. Die schwach alkal. Lsgg. dieses Phosphoralbumins sind unverändert haltbar. Lsgg. in 1%ig. Na_2CO_3-Lsg. rufen bei subcutaner oder intraperitonealer Injektion Temperatur-

anstieg hervor. Von Magensaft wird es nur äußerst langsam angegriffen, während Serumalbumin schon in 3 Stdn. vollständig verdaut wird. Die klin. Prüfung des Präparates ergab eine etwa 20fach geringere Toxizität als Zinkphosphid. Es regt den Appetit an, verhindert die Fäulnis im Magen-Darmtraktus, vermindert die Häufigkeit von epilept. Anfällen u. wird mit Vorteil in allen Fällen angewendet, wo die Behandlung mit P-Präparaten indiziert ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **32**. II. 230—37. 1923. Genua, Univ.) OHLE.

Gerolamo Cuneo, *Über die Natur der Reaktion zwischen Carbophosphid und Blutserum.* (Vgl. vorst. Ref.) Bei der Rk. zwischen *Carbophosphid* u. Blutserum werden 35,77% des ersteren verbraucht, während unter den gleichen Bedingungen mit W. u. 2,94% desselben verschwinden. Der vom Serum gebundene P wird bei der Dialyse nicht abgegeben, sondern erst bei der Hydrolyse mit Säuren als H_3PO_4. Das Phosphoralbumin löst sich in h., 30%ig. H_2SO_4 vollständig unter Gasentw. u. Schäumen. Die mit $Ba(OH)_2$ von H_2SO_4 befreite Lsg. gibt mit Tannin keinen Nd., mit Cu-Acetat Violettfärbung, mit $ZnCl_2$ flockigen Nd. Beim Eindampfen der Lsg. verbleibt ein glasiger Rückstand vollständig l. in k. HNO_3. Mit Phosphorwolframsäure gibt die Lsg. reichlichen Nd., l. in W.; daraus gelbes Pikrat, bei 252° Braunfärbung, ohne zu schm. Nach Zerlegung mit $Ba(OH)_2$ zeigt die Lsg. des Phosphorwolframsäurend. die Rkk. der Nucleinbasen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma **32**. II. 294—98. 1923. Genua, Univ.) OHLE.

Reinhold Fürth und **Otto Blüh**, *Untersuchung einiger physikalischer Eigenschaften des alkoholhaltigen Serums.* (Vgl. Kolloid-Ztschr. **34**. 129; C. **1924**. I. 2715.) Untersucht wurden Viscosität, Oberflächenspannung, Brechungsquotient u. opt. Aktivität des mit kleinen Mengen A. versetzten Serums. Die Dipoltheorie gibt befriedigende Erklärungen für diese Erscheinungen. (Biochem. Ztschr. **146**. 198—203. Prag, Deutsche Univ.) WOLFF.

E. Poyarkoff, *Beitrag zur Theorie von der Wirkung der Serumlysine.* (Ann. Inst. Pasteur **38**. 366—70. Taschkent, Univ. von Zentralasien. — C. **1924**. I. 2716.) SPIEGEL.

J. Harold Austin und **H. C. Gram**, *Die Wirkung von in vitro zugefügtem Äther auf Kohlensäure- und Chloridverteilung zwischen Zellen und Serum.* (Vgl. VAN SLYKE, HASTINGS u. NEILL, Journ. Biol. Chem. **54**. 207; C. **1923**. III. 795.) Zusatz von Ä. zum Blute in einer Konz., die derjenigen im Blute völlig anästhesierter Tiere entspricht, ändert nichts am CO_2- oder Chloridgehalt von Zellen oder Serum noch auch in der [H'] oder im Zellmol., wenn das Blut bei gegebener CO_2-Spannung im Gleichgewicht ist. Im Hundeblut mit oder ohne Ä. wurde stets das Verhältnis Cl in Serum zu Cl in Gesamtblut ca. 6% höher gefunden als das betreffende Verhältnis der CO_2-Werte. (Journ. Biol. Chem. **59**. 535—41. Philadelphia, Univ. of Pennsylvania.) SPIEGEL.

A. Ch. Hollande, *Durch Synthese des Indophenols und des Oxybenzidins erhaltene Färbung der sogenannten „oxydasischen" Zellkerne.* Diese Kerne nahmen in Verss. mit menschlichen Leukocyten mit Gemischen anilinartiger Substanzen, analog dem Reagens von KOECHLIN u. WITT (p-Phenylendiamin + α-Naphthol) meist keine Färbung an, wohl aber durch Fällung des Farbstoffs mit fertigem Indophenolblau, bezw. fertigem Oxybenzidin. Sie sind *indophenophil* u. *oxybenzidinophil.* Bei den Färbungen mit oben genanntem Reagens, bezw. mit Benzidin + H_2O_2 werden die Gemische wohl oxydiert, aber nicht durch Oxydasen der Kerngranula, sondern durch solche, die im Blute u. im Protoplasma der Zellen ihren Sitz haben; wenn diese Zellen Granula mit Affinität für den gebildeten Farbstoff haben, so färben sie sich, sonst nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1215—17.) SPIEGEL.

F. Weyrauch und **E. Herzfeld**, *Beitrag zur Frage der Beeinflussung der Antikörperbildung durch die Schilddrüse.* Künstliche Zufuhr von Schilddrüsen-

substanz bei Kaninchen, per os oder parenteral, blieb ohne Einfluß auf die Hämolysinbildung. (Klin. Wchschr. 3. 936. Marburg, Berlin, Univv.) FRANK.

Wilhelm Stepp und **Irene Rothman-Manheim**, *Untersuchungen über den Acetaldehydgehalt des Harns bei Gesunden und Kranken.* Bei Gesunden hat die Aldehydausscheidung anscheinend mit der Acetonkörperbildung nichts zu tun. Weiter werden die Befunde bei verschiedenen Erkrankungen mitgeteilt. Geringe Grade von Hyperglykämie, bei denen ja meist die Glucosurie geringer ist, zeigen auch kein verstärkte Aldehydurie. Vermehrte Aldehydmengen zeigen sich in der Regel nur bei stärkerer Hyperglykämie, wobei gleichzeitig eine erheblichere Ketonurie besteht. (Biochem. Ztschr. 146. 349—60. Gießen, Med. Klin.) WOLFF.

Laura Mc Laughlin und **Katharine Blunt**, *Harnausscheidung organischer Säuren und ihre Änderung mit der Kost.* Bei 8 n. Frauen ist die tägl. Harnausscheidung der organ. Säuren (nach VAN SLYKE-PALMER) 6,8—10 ccm $^1/_{10}$-n. Säure pro kg u. Tag. Trotz konstanter Kost bestehen große tägliche Unterschiede; sie sind bei Tag u. Arbeit stärker als nachts. — Im Hunger ist die Ausscheidung pro Stde. 15—24 ccm. — Eiweiß- oder an Obst reiches Essen vermehrt sie beträchtlich. — Die Harnsäure nimmt entsprechend der Gesamtsäuremenge zu. Von ihr kommen $^1/_3$—$^1/_2$ auf Kreatin, Kreatinin, Harnsäure u. Aminosäuren. (Journ. Biol. Chem. 58. 267—84. Chicago.) MÜLLER.

Laura Mc Laughlin und **Katharine Blunt**, *Einige Beobachtungen über die Kreatininausscheidung von Frauen.* (Vgl. vorst. Ref.) Täglich im Durchschnitt 7,5 mg N pro kg wie bei Männern. Tag u. Nacht wenig Unterschied. — Am Tag ist im n. Frauenharn Kreatin. (Journ. Biol. Chem. 58. 285—90. Chicago.) MÜ.

Nieves G. Barrio, *Vergleichende Studien in der Chemie des Blutes und der Cerebrospinalflüssigkeit.* II. *Calcium, Magnesium und Phosphor.* (I. vgl. EGERER-SEHAM u. NIXON, Arch. of internat. med. 28. 561; C. 1922. III. 90.) Bei Kranken, die in antiluet. Behandlung standen, war in der Rückenmarksfl. Ca 4,6—6,1 mg in 100 ccm (ca. $^1/_2$ des Blutwertes), Mg 1,4—3,0 mg (etwas höher als im Blute), einmal 6,1 mg, P 1,5—2,7 mg (Verhältnis zum Blute ähnlich wie bei Ca). (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 54—56. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 103—4. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Alfons Mader, *Zur Biologie der Milch. Aminosäuren* von Colostrum wie von Milch sind genuin, bilden den qualitativen oder quantitativen Rückstand des bei Synthese der Milcheiweißkörper in der Milchdrüse aus der durch das Blut zugeführten Gesamtheit von Aminosäuren nicht verbrauchten oder nicht verbrauchbaren Materials. Im Ultrafiltrat des Milchserums fehlen daher diejenigen Aminosäuren, die restlos zur Synthese des Eiweißmol. verbraucht wurden. Im Filtrat von Kuhmilch fehlt regelmäßig *Tyrosin*, im Filtrat von Frauenmilch ist es vorhanden. Die elektive Auswahl unter den zur Verfügung stehenden Aminosäuren für die Synthese der Milchproteine scheint danach artspezif. Gesetzmäßigkeiten zu unterliegen. Colostraleiweiß entspricht unfertigen Verhältnissen, die sich in schwankenden, allmählich ansteigenden Aminosäurewerten äußern. (Ztschr. f. Kinderheilk. 36. 127 bis 133. 1923 Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 27. 1924. Ref. GOEBEL.) SPIEGEL.

Hanns Löhr, *Neuere Ergebnisse auf dem Gebiete der Gewebsatmung und biologischen Oxydationen.* Übersichtsreferat. (Klin. Wchschr. 3. 1038—40. Kiel, Univ.) FRANK.

R. Adams Dutcher und **Julia Outhouse**, *Der Vitamingehalt von Rosinen, getrockneten Rosinensamen und Rosinensamenöl.* Soweit aus dem widerspruchsvollen Originalreferat zu ersehen, scheint bei der fabrikmäßigen Entfernung der Samen ein Verlust an Vitamin B einzutreten. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 450

bis 451. 1923. Pennsylvania State Coll.; Ber. ges. Physiol. **24**. 75. 1924. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Masao Ito, *Über die Wirkungen der Spaltungsprodukte des polierten Reises auf das Froschherz mit besonderer Berücksichtigung von Vitamin B.* Ausgehend von der Vorstellung, daß bei der Beriberikrankheit durch abnorme chem. Umsetzungen im Darm entstandene giftige Prodd. Polyneuritis verursachen, daß Vitamin B diesen Stoffen entgegenwirke, hat Vf. zur Gewinnung der giftigen Prodd. Reisstärkekleister nach Zusatz von Diastase, Pankreatin u. Kot Beriberikranker ca. 1 Woche bebrütet, dann dialysiert u. das Dialysat (sehr stark sauer) zu Sirupdicke eingeengt. Als Vitaminpräparate kamen *Vitamin B* nach TSUKIYE u. *Orizanin* (SUZUKI) zur Verwendung. Nach Einspritzung des Dialysats in Darmlumen oder Lymphsack von Fröschen wurden die Herzschläge verlangsamt u. kamen meist die Herzen zu diastol. Stillstande, nach vorheriger Vitamingabe (veraschtes oder autoklaviertes Oryzanin wirkte nicht nennenswert) seltener. Wie das Dialysat wirkten *Essig-, Milch- u. Buttersäure*, gegen die das Vitamin auch gewisse Gegenwrkg. erkennen ließ. Neutralisiertes Dialysat führte nur zur Pulsverlangsamung, nie zu Herzstillstand. (Scient. reports from the government inst. f. infect. dis. of the Tokyo imp. univ. **1** 453 bis 454. 1922; Ber. ges. Physiol. **24**. 78—79. 1924 Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

G. Marshall Findlay, *Die Beziehung der Entziehung von Vitamin B zu Körpertemperatur und bakterieller Infektion.* (Vgl. Journ. of pathol. and bacteriol. **26**. 1; C. **1924**. I. 1824.) Hämorrhagien im Knochenmark u. Verminderung der Leukoblasten bei Vitamin-B-arm ernährten Ratten sind wahrscheinlich auf Eiweißmangel infolge verminderter Freßlust zurückzuführen Atrophie der lymphoiden Gewebe bei reisgefütterten Tauben darf auch nicht auf Mangel an B zurückgeführt werden. Einspritzung von Kulturen von Pneumokokken, Meningokokken, Coli- u. Enteritidisbacillen, die von n. Tauben vertragen werden, führte bei kürzere Zeit B frei ernährten auch nicht zum Tode, vielmehr erst bei längere Zeit so ernährten, wenn eine Senkung der Körpertemp. unter 40° eingetreten war. Ähnliches findet sich, wenn die Temp. der Tauben auf anderem Wege herabgesetzt ist. Peritonealexsudat von Tauben schädigt Pneumokokken bei 37°, vernichtet sie bei 42° in 5 Stdn. Die phagocytäre Fähigkeit des Exsudats ist bei Tauben mit Körpertemp. von über u. unter 40° nicht verschieden, seine Menge aber bei $<$ 40° geringer. Auch die Lebensfähigkeit der Bakterien an sich scheint durch die höhere Temp. herabgesetzt zu werden. (Journ. of pathol. and bacteriol. **26**. 485—95. 1923. Edinburgh, Univ.; Ber. ges. Physiol. **24**. 79—80. 1924. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

A. T. Shohl und **A. Sato**, *Säuren-Basen-Stoffwechsel.* I. *Bestimmung von Basen-Gleichgewicht.* Aus den Bestst. von Na, K, Ca, Mg, SO_4, P_2O_5 u. Cl wurde bei 2 anscheinend n. Säuglingen das Basengleichgewicht errechnet. In $^1/_{10}$-n. ausgedrückt ist es 10 ccm $\pm$ 2 ccm pro kg u. Tag positiv. — Zusatz von Säuren bewirkt Abnahme des Salzansatzes, von Alkali etwa n. großen Ansatz, doch mehr alkal. als n. — Etwa $^1/_7$—$^1/_8$ von Säuren oder Alkalien werden retiniert. (Journ. Biol. Chem. **58**. 235—55. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

A. T. Shohl und **A. Sato**, *Säuren-Basen-Stoffwechsel* II. *Mineralstoffwechsel.* (I. vgl. vorst. Ref.) HCl-Gabe: 1. Harn. Vermehrte Ausscheidung von Asche, N, Ca, Na, P, Cl; nicht von K, Mg, S. 2. Kot: Asche, N, Ca, Mg, Cl nehmen zu, P ab; Na u K bleiben unverändert 3. Retention: Abnahme von Asche, N, Ca, Mg, Na, K, P, S, Cl. — $NaHCO_3$-Gabe. 4. Harn: Vermehrte Ausscheidung von Asche, N, K, Na, S, Cl; vermindert Ca, Mg, P. 5. Kot: Zunahme von Asche, N, Ca, Na, K, P, S, Cl; Abnahme von Mg. 6. Retention: Zunahme von Mg u. Cl; Abnahme von Asche, N, Ca, P, K, S, Cl. (Journ. Biol. Chem. **58**. 257—66. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

J. L. Gamble, G. S. Ross und **F. F. Tisdall**, *Studien über Tetanie.* I. *Der*

Einfluß der Zufuhr von Calciumchlorid auf den Säure-Basenstoffwechsel von Kleinkindern. Peroral zugeführtes $CaCl_2$ bewirkt starke Zunahme der titrierbaren Harnacidität u. der gesamten NH_3-Ausscheidung dadurch, daß Cl′ aus dem Darm viel rascher resorbiert wird als Ca··. Vff. berechnen, daß 1 g so zugeführtes $CaCl_2$ 75 ccm $^1/_{10}$-n. HCl entspricht. Der Gesamtbasengehalt des Serums bleibt trotz dieser „acidot." Wirksamkeit von $CaCl_2$ unverändert, Gehalt an HCO_3' nimmt ab, an Cl entsprechend zu. $CaCl_2$ bewirkt starke Ausschwemmung von fixen Alkalien durch den Harn, wofür die Erklärung in der diuret. Wrkg. der Ca-Salze gesucht wird. (Amer. Journ. of dis. of childr. **25.** 455—69. 1923; Ber. ges. Physiol. **24.** 81. 1924. Ref. GYÖRGY.) SPIEGEL.

J. L. Gamble und **G. S. Ross**, *Studien über Tetanie.* II. *Der Einfluß der Zufuhr von salzsäurebildenden Substanzen auf den Säure-Basenstoffwechsel eines Kleinkindes und die wahrscheinliche Art ihrer Wirkung bei Behandlung der Tetanie.* (I. vgl. vorst. Ref.). Wie $CaCl_2$ verhalten sich auch NH_4Cl u. *HCl*, während bei organ. Ca-Salzen eine intermediäre B. von Säure nicht nachzuweisen ist. Bzgl. Beeinflussung des intermediären Stoffwechsels durch jene drei ist außer den schon im vorst. Ref. erwähnten Änderungen zu erwähnen starke Ausscheidung auch von Phosphaten durch die Nieren, während Ausscheidung von Sulfaten u. organ. Säuren unverändert bleibt. Für die antitetanigene Wrkg. der säurebildenden Substanzen dürfte hauptsächlich die dadurch bedingte erhöhte Ionisation von Ca in Betracht kommen, möglicherweise auch der Gesamtgehalt von Ca, dessen Zunahme aber keine obligate Bedingung des Heilerfolges ist. (Amer. Journ. of dis. of childr. **25.** 470—97. 1923; Ber. ges. Physiol. **24.** 81. 1924. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.) SP.

Frank P. Underhill und **Alice Dimick**, *Der Stoffwechsel anorganischer Salze.* IV. *Der Gehalt des Blutes an anorganischen Salzen während der Schwangerschaft, mit besonderer Berücksichtigung von Calcium.* Das Gesamtblut schwangerer Frauen enthält mehr Ca als n. (bis 11 mg gegen n. maximal 8 mg). Nach der Geburt sinkt Ca sofort steil ab. — Die Streuung beträgt n. 5,8—8,0, während der Schwangerschaft 5,5—11,1 mg. — Die Differenz gegen n., die durch die Schwangerschaft bedingt ist, ist gering. (Journ. Biol. Chem. **58.** 133—40.) MÜLLER.

Frank P. Underhill und **Erwin G. Gross**, *Der Stoffwechsel anorganischer Salze.* V. *Anorganischer Salzstoffwechsel bei der Cocainvergiftung.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Bei hungernden Hunden ändert sich während der Cocainvergiftung der Gehalt des Blutes an anorgan. Salzen nicht. — Ca beseitigt die zentral ausgelösten Krämpfe durch seine zentralberuhigende Wrkg. (Journ. Biol. Chem. **58.** 141—46. YALE-Univ.) MÜLLER.

George A. Harrop jr. und **Ethel M. Benedict**, *Die Beteiligung von anorganischen Stoffen am Kohlenhydratstoffwechsel.* Es ergab sich eine Veränderung in dem Vorrat des Körpers an mobilen Phosphaten während der aktiven Assimilation von Kohlenhydraten, indem sich die Phosphatausscheidung im Harn verminderte u. im Gewebe Phosphate zurückgehalten wurden, die später wieder schwanden. Ein Sitz dieser Retention liegt in den Muskelgeweben, die auch ein Hauptsitz der Kohlenhydratspeicherung sind. Ob auch Retention in der Leber stattfindet, ist noch unentschieden. Die bisher beobachteten Tatsachen sprechen für die Annahme, daß anorgan. Phosphate intermediär bei der Speicherung von Kohlenhydrat als Glykogen mitwirken, etwa nach dem Schema:

Eingeführtes Kohlenhydrat ⟶ Glucose ↘ { Kohlenhydrat- } ↗ Glykogen
Anorgan. Phosphat ↗ { phosphatverb. } ↘ Anorgan. Phosphat

Im Gefolge der Injektion von *Insulin* zeigt sich ebenfalls stärkere Konz. von Phosphat in den Muskeln. Im Serum fällt die Konz. der anorgan. Phosphate mit dem Anstieg des Blutzuckers nach Eingabe von Glucose, wobei der niedrigste Gehalt an jenen zeitlich nicht mit dem höchsten an diesem zusammenfällt, sondern

später auftritt. (Journ. Biol. Chem. 59. 683—97. New York, Columbia Univ.; Presbyterian Hosp.) SPIEGEL.

Frank P. Underhill und **Gustav Wilens**, *Studien über Kohlenhydratstoffwechsel. XXI. Die Beziehung zwischen Zuckerausscheidung und Intaktheit der Nieren.* Nach 50—75 mg pro kg. weinsaurem Na (subcutan) tritt bei hungernden Kaninchen Zucker im Harn auf. Der Blutzucker steigt bis an 200 mg-%, bei unternormaler Hämoglobinkonz. des Blutes. — Zufuhr von Traubenzucker erhöht den Blutzucker noch weiter. (Journ. Biol. Chem. 58. 153—62. New Haven.) MÜLLER.

Howard W. Haggard, *Die Absorption, Verteilung und Ausscheidung von Äthyläther. I. Die Menge des absorbierten Äthers in Beziehung zur eingeatmeten Konzentration und sein Schicksal im Körper.* In diesen u. den folgenden Arbeiten wurde der Ä. in Luft u. Blut nach der vom Vf. angegebenen Methode (Journ. Biol. Chem. 55. 131; C. 1923. IV. 6) bestimmt. Um eine Beeinflussung durch im Blute etwa vorhandenes Aceton auszuschließen, wurde der mit Ä. beladene Luftstrom zuvor noch durch auf 60° erhitzte 20%ig. NaOH-Lsg. geführt. Übrigens fand sich niemals Aceton in der Ausatmungsluft der mit Ä. behandelten Tiere. 87% des absorbierten Ä. wurden durch die Ausatmungsluft entfernt, der Rest durch den Harn, wahrscheinlich auch durch die Haut u. in gewissem Umfange durch seröse Oberflächen. Die Konz. im Harn ist diejenige des arteriellen Blutes, das im Moment der Sekretion die Nieren durchfließt. Bei voller Sättigung mit einer gewissen Tension des eingeatmeten Ä. verteilt er sich zwischen je einer Einheit Arterienblut u. Gewebe im ungefähren Verhältnis 1 : 1, so daß bei voller Sättigung der Gehalt im Arterienblut [g pro Liter), multipliziert mit dem Körpergewicht, die absorbierte Gesamtmenge angibt. In Perioden mangelnden Gleichgewichtes versagt aber das Arterienblut als Index, während gemischtes Venenblut aus dem rechten Herzen in allen Fällen als solcher brauchbar ist. Das oben angegebene Verhältnis schließt weder ungleiche Verteilung des Ä. zwischen Geweben mit verschiedenem Lösungsvermögen für Ä. noch schnellere Sättigung der Gewebe mit relativ reichlicher Blutversorgung aus. (Journ. Biol. Chem. 59. 737—51.) SPIEGEL.

Howard W. Haggard, *Die Absorption, Verteilung und Ausscheidung von Äthyläther. II. Analyse des Absorptions- und Ausscheidungsmechanismus eines Gases oder Dampfes von der Art des Äthyläthers.* (I. vgl. vorst. Ref.). Mathemat. Behandlung der Versuchsergebnisse, deren Prinzip auch auf andere Gase u. Dämpfe angewandt werden kann, die gleich Ä. absorbiert u. unverändert ausgeschieden werden. Unter vergleichbaren Bedingungen bzgl. Atmung u. Blutumlauf ist die Menge des absorbierten Ä. direkt proportional der Konz. in der eingeatmeten Luft. Die zur vollen Sättigung des Körpers oder eines gegebenen %-Satzes derselben erforderliche Zeit ist für alle Ä.-Konzz. die gleiche, die Zeit für Absorption einer gegebenen Menge Ä. unter Einatmung verschiedener Konzz. für die höheren unverhältnismäßig schnell. Nahezu Proportionalität herrscht auch zwischen der absorbierten oder eliminierten Menge Ä. u. dem eingeatmeten Luftvol. infolge des hohen Löslichkeitskoeffizienten. Die Geschwindigkeit des Blutumlaufs hat auf jene nur geringen Einfluß. Die Beschleunigung der Anästhesie u. der Ausscheidung von Ä. durch beigemischtes CO_2 wird in einem besonderen Vers. erwiesen. (Journ. Biol. Chem. 59. 753—70.) SPIEGEL.

Howard W. Haggard, *Die Absorption, Verteilung und Ausscheidung von Äthyläther. III. Die Beziehung von Konzentration des Äthers oder irgendeiner ähnlichen flüchtigen Substanz im Zentralnervensystem zur Konzentration im arteriellen Blut und die Pufferwirkung des Körpers.* (II. vgl. vorst. Ref.) Für die anästhesierende Wrkg. ist die im Zentralnervensystem erreichte Ä.-Konz. maßgebend, nicht diejenige im ganzen Körper. Die Schnelligkeit, mit der ein Gewebe sich der Sättigung mit Ä. bei der Tension im Arterienblut nähert, ist umgekehrt proportional seinem

Löslichkeitskoeffizienten u. direkt proportional dem Vol. des zugeführten Blutes. Die Geschwindigkeit, mit der die Ä.-Konz. im Blute der inneren Jugularvene sich der artiellen Konz. nähert, beweist die ausnehmend starke Blutversorgung des Zentralnervensystems gegenüber anderen Geweben. Der Löslichkeitskoeffizient des Hirngewebes ist annähernd gleich demjenigen des Blutes. Da der absorbierte Ä. zwischen einer kleinen M., auf die er physiol. wirkt, dem Zentralnervensystem, u. der großen M. des übrigen Körpers sich verteilt, auf die er keine eigentliche Wrkg. hat, wirkt der Körper als mächtiger Puffer sowohl bzgl. Herbeiführung der Anästhesie als auch späterhin der Ausscheidung des Ä. Infolgedessen nähert sich der Gehalt im gemischten Venenblut des rechten Herzens nur langsam dem des Arterienblutes. Dieser ist der krit. Faktor zur Best. des zeitlichen Anästhesiegrades u. hat keine unmittelbare Beziehung zu der Gesamtmenge des vom Körper absorbierten Ä. Er ändert sich im Verhältnis zur Konz. des eingeatmeten Ä. u. nahezu im Verhältnis des eingeatmeten Vol., während die Geschwindigkeit des Blutumlaufs einen umgekehrten Einfluß übt. Während Ausscheidung des Ä. ist die Konz. im Gehirn nur wenig höher als die arterielle. Das Jugularblut kann bei Beginn der Ausscheidung noch eine Zeitlang höheren Spiegel haben als das Venenblut im allgemeinen, bei fortschreitender Ausscheidung wird die Differenz zwischen beiden durch das Atmungsvol. u. die Blutumlaufsgeschwindigkeit bedingt, vorwiegend durch jene. (Journ. Biol. Chem. **59**. 771—81.) SPIEGEL.

Howard W. Haggard, *Die Absorption, Verteilung und Ausscheidung von Äthyläther.* IV. *Die anästhetische Spannung des Äthers und das physiologische Reagieren auf verschiedene Konzentrationen.* (III. vgl. vorst Ref.) Wenn der Körper in völligem Gleichgewicht mit irgendeiner Konz. von Ä. in der Einatmungsluft ist, kann der Ä.-Gehalt des Blutes von beliebiger Stelle als Index dienen. Dieser Zustand herrscht, wenn die Menge Ä. in der Einatmungsluft gleich derjenigen in der ausgeatmeten ist oder wenn der Gehalt im Blute des rechten Herzens mit demjenigen des Arterienblutes übereinstimmt. Während sonst erheblichere Differenzen bestehen, unterscheiden sich während der Ausscheidung Arterien- u. Venenblut von beliebigen Stellen nur wenig im Ä.-Gehalt Die physiol. Rkk. auf verschiedene Konzz. von Ä. wurden in naher Übereinstimmung mit den Angaben anderer neuerer Forscher festgestellt, die anästhesierende Tension zu 3,7—4% einer Atmosphäre. Dabei wurde beobachtet, daß Mischungen von Ä.-Dampf u. Luft bei der Analyse viel weniger als die erwartete Menge Ä enthalten, wodurch sich die von BOOTHBY angegebene hohe Tensionszahl vielleicht erklärt. (Journ. Biol. Chem. **59**. 783 bis 793.) SPIEGEL.

Howard W. Haggard, *Die Absorption, Verteilung und Ausscheidung von Äthyläther.* V. *Die Wichtigkeit des Atemvolumens während des Beginns und Endes der Ätheranästhesie.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Durch Erhöhung der Konz. des Ä. in der Einatmungsluft kann der Beginn der Anästhesie stark beschleunigt werden, wird aber in noch stärkerem Verhältnis eine Reizung der Lungen herbeigeführt. Unter Vermeidung dieser Nebenwrkg. läßt sich eine Beschleunigung des Beginns, zugleich auch eine Beschleunigung der Ausscheidung von Ä herbeiführen, wenn man nur niedrige Ä.-Konzz. benutzt, zugleich aber durch Zufuhr von CO_2 Vergrößerung des Atemvol. hervorruft. (Journ. Biol. Chem. **59**. 795—802. New Haven, YALE Univ.) SPIEGEL.

Karl K. Koessler und **Milton T. Hanke**, *Studien über proteinogene Amine.* XVI. *Die Ausscheidung von Imidazolen im Urin unter normalen und pathologischen Bedingungen mit besonderer Berücksichtigung der Nephritis.* (XV. vgl. Journ. Biol. Chem. **50**. 271; C. **1922**. II. 609.) Bei Behandlung von n. oder patholog. Harnen mit Pb-Acetat u. NaOH in geeignetem Verhältnis fallen neben anderen Stoffen die aromat. Oxylsäuren Polyphenole u alle Farbstoffe des Harnes aus. Die Imidazole

bleiben vollständig im wasserklaren Filtrat u. können hier mit dem früher (Journ. Biol. Chem. **50**. 235; C. **1922**. II. 609) beschriebenen Verf. bestimmt werden. So wurde die Ausscheidung von Imidazolen im Harn bei Gesunden u. in verschiedenen Krankheiten, besonders bei Nephritis quantitativ verfolgt. Der Gehalt beim Gesunden in 24 Stdn. ergab sich zu 120—220 mg, hauptsächlich endogenen Ursprunge, in gewissem Umfang aber auch vom Eiweißgehalte der Nahrung abhängig, unter patholog. Verhältnissen 0 bis 277 mg variierend. Die niedrigsten Werte fanden sich bei Nephritikern mit N-Retention im Blute, u. im allgemeinen war die Verminderung proportional der Schwere der Krankheit. Bei $<$ 80 mg scheint endgültige Störung der exkretor. Nierenfunktion vorzuliegen, bei $<$ 40 mg sehr ungünstiger Zustand des sekretor. Nierengewebes (teilweiser Funktionsverlust infolge Zerstörung). (Journ. Biol. Chem. **59**. 803—31.) SPIEGEL.

Milton T. Hanke und **Karl K. Koessler**, *Studien über proteinogene Amine.* XVII. *Über die Fähigkeit normaler Darmbakterien, toxische Amine zu bilden.* (XVI. vgl. vorst. Ref.) In Anlehnung an frühere Verss. (vgl. Journ. Biol. Chem. **50**. 131; C. **1922**. I. 695) wurde das Verh. untersucht a) von natürlich vorkommenden Gemischen von Mikroorganismen, besonders aus dem menschlichen Dickdarm, b) von Reinkulturen aus derartigen Gemischen isolierter u. auf synthet. Nährböden, die als einzige Aminosäuren *Histidin* oder *Tyrosin* enthielten, gewachsener Bakterien. Von Bakteriengemischen aus 26 menschlichen Stühlen decarboxylierten 16 Histidin (zu *Histamin*), 17 Tyrosin (zu *Tyramin*), 12 beide. Von den 18 Stühlen, die von n. Individuen stammten, sind die entsprechenden Zahlen 14, 11 u. 10. *Flüchtige Phenole* wurden aus Tyrosin in dem Kohlenhydrat enthaltenden künstlichen Nährboden nicht gebildet, *Oxyphenylmilchsäure* nur in 3 Fällen in kleinen Mengen, p_H fiel stets gleichmäßig von 7,3 auf 5,2—5,0. Aus 2 Stühlen, die Aminbildner enthielten, wurden 11 bezw. 9 Bakterienstämme gezüchtet. Keiner von diesen produzierte Histamin; dagegen verwandelten 7 von den 11 Stämmen des einen Stuhles (I) u. 2 von den 9 Stämmen des anderen (II) Tyrosin in Tyramin. Diejenigen von I, gramnegativ, Glieder der Coli-Typhusgruppe, haben ihre decarboxylierende Wirksamkeit bei Züchtung auf Glycerinagar $>$ 1 Jahr behalten, diejenigen von II, grampositive Glieder der Acidophilusgruppe, verloren sie, ebenso wie ein derartiger Stamm aus Käse, innerhalb dieser Zeit. (Journ. Biol. Chem. **59**. 835—53.) SPIEGEL.

Milton T. Hanke und **Karl K. Koessler**, *Studien über proteinogene Amine.* XVIII. *Über die Erzeugung von Histamin, Tyramin und Phenol durch gewisse Darmmikroorganismen auf gewöhnlichen Laboratoriumsnährböden.* (XVII. vgl. vorst. Ref.) Zwei Stämme von Colibacillen, von denen einer (I) *Tyrosin* in *Tyramin*, der andere (II) *Histidin* in *Histamin* zu verwandeln vermochte, wurden in Milch, Blutnährbrühe u. Ascitesnährbrühe untersucht. Die B. der Amine erfolgte nicht in von Kohlenhydrat freien Nährböden, in denen keine saure Rk. auftrat, wohl aber in der beträchtlich saure Rk. annehmenden Milch nach Zusatz der betreffenden Aminosäure in verwertbarer Form. Dies bestätigt die Ansicht, daß die B. der dann gewissermaßen als Puffer dienenden Amine ein Schutzmechanismus ist, der beansprucht wird, wenn die Anhäufung von $H^{\cdot}$ im Protoplasma der Organismen sich nicht mehr mit ihrem n. Lebensprozeß verträgt. In Blut- u. Ascitesbrühe, die alkal. blieben, bildete I aus Tyrosin *Phenol*, während er Histidin unverändert ließ; II veränderte darin weder Tyrosin noch Histidin. (Journ. Biol. Chem. **59**. 855—66.) SPIEGEL.

Milton T. Hanke und **Karl K. Koessler**, unter Mitwirkung von **Jennie Ada Walker**, *Studien über proteinogene Amine.* XIX. *Über die an der Erzeugung von Phenol durch die Coligruppe beteiligten Faktoren.* (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Unterss. an verschiedenen Colistämmen zeigten die Existenz von 3 Gruppen, von denen I

Tyrosin in *Tyramin* verwandelt, II *Histidin* zu *Histamin*, III beider Fähigkeiten ermangelt. Von den Stämmen von I hat keiner die Fähigkeit von II u. umgekehrt. Zwischen Decarboxylierungswrkg. u. Zuckervergärung besteht keine Beziehung. Jene hat sich weiterhin als eine Schutzwrkg. gezeigt, die in jedem Medium bei Entw. von stark saurer Rk. eintritt, wenn die dazu fähigen Mikroorganismen u. die entsprechenden Aminosäuren zugegen sind. Bei Pufferung des Nährbodens oder, wenn die B. von Säure unmöglich ist, verwandeln die Stämme der Gruppe I Tyrosin in Phenol, während andere es unverändert lassen. Die Decarboxylierungsfähigkeit scheint bei Colistämmen, die sie einmal besitzen, dauernd zu verbleiben u. von gewissen Stämmen durch längere Züchtung auf Glycerinagarnährboden erworben zu werden. (Journ. Biol. Chem. **59**. 867—77.) SPIEGEL.

Milton T. Hanke und **Karl K. Koessler**, *Studien über proteinogene Amine.* XX. *Über das Vorhandensein von Histamin im Organismus der Säugetiere.* (XIX. vgl. vorst. Ref.) Gemäß der nach den Feststellungen über B. von Histamin durch Darmbakterien gehegten Erwartung wurde diese Base als anscheinend n. Bestandteil im Dickdarminhalt von Mensch u. Hund gefunden. Zu seiner *Best.* diente das früher (Journ. Biol. Chem. **43**. 543; C. **1921**. II. 4) angegebene Verf. unter Fortlassung der anfänglichen Behandlung mit 75%ig. A. u. der schließlichen Reinigung mit CH_3OH + Chlf., die bei der Unters. von Stuhl zu Fehlern führen. Bei dem von MEAKINS u. HARINGTON (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **18**. 455; C. **1922**. I. 775) benutzten Verf. entgeht die Hauptmenge des Histamins der Best. In 500—600 g n. menschlichen Kotes wurden 6—20 mg gefunden, in 600 bezw. 1200 ccm Coecuminhalt 2 bezw. 7 mg, in Menschenleber 0, beim Hunde in 150 g Kot 5,3 mg, in der Leber 6 mg, bei Meerschweinchen in Darminhalt, Darmkanal u. Leber 0. (Journ. Biol. Chem. **59**. 879—88.) SPIEGEL.

Karl K. Koessler und **Milton T. Hanke**, *Studien über proteinogene Amine.* XXI. *Die intestinale Absorption und Entgiftung von Histamin im Organismus der Säugetiere.* (XX. vgl. vorst. Ref.) Perorale Zufuhr von kleinen Mengen Histamin führt bei Meerschweinchen zum Tode innerhalb weniger Min., direkte Einführung von 100 mg des Dichlorids in den Magen nur zu milden Erscheinungen von Vergiftung, die ca. 2 Stdn. anhalten, dann völliger Erholung Platz machen; am Ende dieser Periode fanden sich im Verdauungskanal 33,5 mg des Dichlorids, in der Darmwand 4,7 mg, in der Leber 4,5 mg. Die fehlenden 57,3 mg können nicht in den Kreislauf gelangt sein, da sonst das Tier sicher gestorben wäre. Nach 24 Stdn. war prakt. alles Histamin aus dem Verdauungskanal verschwunden. Bei einem Hunde von 5 kg rief Zufuhr von 500 mg Histamin keinerlei Symptome hervor, der Magen enthielt nach 2 Stdn. 147 mg, der Darm 88,6 mg des Dichlorids. Wurde es in die Vena saphena zu 0,0027 mg pro kg u. Min. injiziert, so bewirkte es merkliches Fallen des Blutdrucks, zu 0,0054 mg sehr deutliches. Erfolgt die Injektion so, daß vor Eintritt in den Blutkreislauf das Capillarnetzwerk passiert werden muß, so wird die Wrkg. gemildert, aber nicht beseitigt, dabei wirken die Capillaren des Beines ebenso wie die der Leber. Injektion in die Mesenterial- oder Milzvene wirkt nur wenig schwächer als in die Saphenavene, man kann danach keinesfalls von der Leber als entgiftendem Organ sprechen, wahrscheinlicher von einer Pufferwrkg. des Capillarnetzes. In das Duodenum des Hundes eingeführt, beeinflussen 100 mg Histamin den Blutdruck gar nicht, es scheint also beim Durchgang durch die Darmwand pharmakolog. wirkungslos zu werden. (Journ. Biol. Chem. **59**. 889 bis 903. Chicago, Univ. of Chicago.) SPIEGEL.

Paul Trendelenburg, *Die Adrenalinsekretion unter normalen und gestörten Bedingungen.* Krit. Übersicht. (Ergebn. d. Physiol. II. Abt. **21**. 501—57. 1923; Ber. ges. Physiol. **24**. 120—21. 1924. Ref. EICHHOLTZ.) SPIEGEL.

Arnold Rice Rich, *Experimentaluntersuchungen über den Sitz der Bilirubinbildung.* (Vgl. Klin. Wchschr. 1. 2079; C. 1923. I. 1245.) Nach Verss. des Vfs. findet die B. von Bilirubin außerhalb der Leber nicht statt. Bei den Verss. von WHIPPLE u. HOOPER (vgl. Amer. Journ. Physiol. 43. 290; C. 1922. III. 892), die zur entgegengesetzten Ansicht führten, ist, wie durch besondere Verss. gezeigt wird, die völlige Ausschaltung der Leber nicht gelungen. (Bull. of JOHNS HOPKINS Hosp. 34. 321—29. 1923. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 24. 87—88. 1924. Ref. BIEHLER.) SPIEGEL.

L. Aschoff, *Über den Ort der Gallenfarbstoffbildung.* Nach Verss. von **Kodama** u. **Makino** tritt beim Hunde nach Choledochusunterbindung zunächst verzögert, dann prompt reagierendes Bilirubin auf, das erst nachweisbar ist, wenn sich auch histolog. die ersten Zeichen der Verstopfung der Gallencapillaren nachweisen lassen. Bei Toluylendiaminvergiftung des Hundes ist ein die verzögerte Rk. gebendes Bilirubin bereits zu einer Zeit im Blute nachweisbar, wo noch keine Schädigungen der Leberzellen erkennbar sind. Bei leberlosen Hunden tritt nach Hämoglobininjektion oder spontan ein verzögert reagierender Gallenfarbstoff in fast der gleichen Zeit wie bei leberhaltigen Tieren auf. Dieser ist deswegen nicht auf Resorption aus dem Darm zurückzuführen, weil sich die gleiche Gallenfarbstoffbildung nach Hämoglobininjektion bei n. Tieren auch nach Unterbindung der Pfortader u. Durchschneidung des Ductus thoracicus einstellt. (Klin. Wchschr. 3. 961—67. Freiburg i. B.) FRANK.

H. Wiener, *Wirkung der Ultraviolettlichtbestrahlung auf den menschlichen Eiweiß- und Purinstoffwechsel.* Die Belichtung erfolgte mit der „Ultrasonne", System LANDECKER-STEINBERG, die auch bei längerer Anwendung im Gegensatz zur Hg-Quarzlampe keine sichtbaren Hautveränderungen hervorruft. Die Gesamt-N-Ausscheidung nahm am 1. Tage deutlich ab, stieg am 2. zur alten Höhe u. nahm nach weiteren Bestrahlungen progressiv ab. Die SO_3-Ausscheidung zeigte keine Veränderung, die P_2O_5-Ausscheidung dagegen eine mit der Bestrahlung parallel gehende Verminderung. Die Unters. des menschlichen Purinstoffwechsels nach Bestrahlung mit obiger Lichtquelle ergab bei täglich gleicher Purinzufuhr u. N-Gleichgewicht eine Steigerung der Harnsäure u. Purinbasenausfuhr am 1.—3. Tage um 80%, vom 4. Bestrahlungstage ab stellten sich die Werte der Vorperiode wieder ein, auch weitere Belichtungen hatten keinen Einfluß mehr auf die Purinausscheidung. Erst nach 6tägiger Pause erfolgte nach erneuter Bestrahlung wieder Steigerung der Harnsäureausfuhr. Die obigen Stoffwechselveränderungen traten ohne lichtbewirkte, sichtbare Hautveränderungen ein, ein Beweis für die Unabhängigkeit der Allgemeinwrkg. der ultravioletten Strahlen von der Erythem- u. Pigmentbildung. (Klin. Wchschr. 3. 936—37. Berlin, Univ.) FRANK.

K. Hajós und **St. Hofhauser**, *Über den Einfluß der Röntgenbestrahlung auf die postmortale Leberautolyse.* Die Bestrahlung fördert den Eiweißabbau der autolysierenden Leber. (Biochem. Ztschr. 146. 204—7. Budapest, Univ.) WOLFF.

Hans Handovsky, *Über die physiologische und therapeutische Bedeutung der Ionen.* An der Regulation der n. Blutrk. sind beteiligt die Lunge, die Niere, die Puffer in Blut u. Gewebszellen. — Es bestehen Gleichgewichte einzelner Kationen, von Kationen u. Anionen. — $CaCl_2$ u. KCl vermindern einzeln die Festigkeit der Cholesterinbildung, beide zusammen lassen sie unbeeinflußt. Die Empfindlichkeit der Organe für Gifte kann so verändert werden. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 503 bis 505. Göttingen.) MÜLLER.

J. Graham Edwards und **Harrison S. Forgrave jr.**, *Die Geschwindigkeit der Fortbewegung von Amöben in Alkalichloriden.* Unter den $^1/_{100}$-n. Lsgg. von NaCl, KCl, NH_4Cl u. LiCl zeigte sich in NaCl die größte Beweglichkeit, ebenso wenn die Werte bei geringeren Konzz. zusammengefaßt werden. Mit der Dauer des

Aufenthaltes in der betreffenden Lsg. nimmt die Bewegung stets ab. Sie ist um so stärker u. von um so größerer Dauer, je schwächer die Lsg. ist. (Bull. of JOHNS HOPKINS Hosp. **34**. 387—89. 1923; Ber. ges. Physiol. **24**. 54—55. 1924. Ref. BRESSLAU.) SPIEGEL.

Franklin R. Nuzum und **Leonard L. Rothschild**, *Experimentelle Urannephritis. Eine chemische und pathologische Untersuchung.* Das erste Zeichen nach Injektion von U-Nitrat (2—4 mg) bei Kaninchen ist Störung des Säure-Basengleichgewichtes, am sichersten durch Verminderung der Alkalireserve u. des CO_2-Gehaltes im Blute angezeigt. Ziemlich zur gleichen Zeit lassen sich die ersten Zellveränderungen in Leber u. Nieren nachweisen. Nach den ersten Injektionen steigen Rest-N u. Harnstoff-N im Blute erheblich an, nach späteren, auch viel größeren, nicht mehr deutlich. Bei dauernden U-Injektionen entstand ein Bild, das klin. u. anatom. der „chron. diffusen Nephritis" des Menschen gleicht. (Arch. of internal med. **31**. 894 bis 909. 1923; Ber. ges. Physiol. **24**. 118. 1924. Ref. SIEBECK.) SPIEGEL.

Carl Voegtlin, Helen A. Dyer und **D. Wright Miller**, *Über Arzneifestigkeit von Trypanosomen mit besonderer Berücksichtigung von Arsen.* (Vgl. VOEGTLIN, DYER u. LEONARD, U. S. Public Health Reports Nr. 860. 32. 1923; C. **1924**. I. 1964.) Verss. an mit Trypanosoma equiperdum infizierten Albinoratten. 14 Tage nach 0,1 g pro kg Salvarsan findet man noch 3% des As im Körper der Tiere. Wenn man Trypanosomen As-resistent machen will, muß man sie subletalen kleinen Dosen dauernd aussetzen. Salvarsan ist dazu besser geeignet als Atoxyl u. Arsacetin, da jenes viel langsamer ausgeschieden wird. — Die As-Resistenz hält sich lange ($1^1/_2$ Jahre) unverändert bei Übertragung des resistenten Stammes auf n. Rassen; es ist tatsächlich eine „Vererbung erworbener Eigenschaften". Wenn man resistente Stämme durch Hund oder Kaninchen schickt, nimmt die Resistenz stark ab. — Die Giftwrkg. von R—As = O wird aufgehoben durch Stoffe mit SH-Gruppen. Die Resistenz wird erklärt durch reichlichere B. dieser Gruppen aus Cystein, Glutathion oder ähnlichem, die in größerer Menge als sonst verfügbar sind, also durch Milieuänderung. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **23**. 55—86. Washington.) MÜLLER.

Meyer Bodansky, *Die Wirkung von Hydrazin und einigen seiner Derivate auf die Erzeugung von Leberschädigungen, gemessen durch die Beeinflussung der Lävulosetoleranz.* In Übereinstimmung mit bekannten Befunden fanden Vff. Blut- u. Leberschädigungen durch N_2H_4, *Diisopropylhydrazin* u. *Azobispropan.* — Methylphenylhydrazin, Diphenylhydrazin, Acetylphenylhydrazin u. p-Hydrazinbenzoesäure sind weniger giftig. (Journ. Biol. Chem. **58**. 799—811. Ithaka, Galveston) MÜ.

Ernst Neubauer, *Über die cholagoge Wirkung der Dehydrocholsäure beim Menschen.* Nach Injektion von *Dehydrocholsäure* steigen spezif. Gewicht, relativer u. absol. Trockenrückstand u. Oberflächenspannung der Galle. Am auffälligsten ist die Zunahme der Gallenmenge auf das 4—5fache mit relativer Abnahme der Bilirubinkonz. (Klin. Wchschr. **3**. 883. Wien, Med. Klin.) FRANK.

John J. Abel und **E. M. K. Geiling**, *Einige bisher noch nicht beschriebene Eigenschaften der Bestandteile von Wittepepton.* Durch $(NH_4)_2SO_4$-Aussalzen in s. u. alkal. Lsg. u. durch A.-Fällung wurden aus Wittepepton die primären u. sekundären Albumosen isoliert. — Eine durch $(NH_4)_2SO_3$ nicht fällbare Fraktion, die in s. A. l. ist u. Histamin enthält (POPIELSKIS „Vasodilatin") ist besonders stark giftig. — Histamin ist kein Bakterienprod. Es stammt von einem labilen Eiweißzerfallsprod. — Gegen die Giftwirkg. dieser in s. A. l. Fraktion entsteht keine Gewöhnung oder Toleranz im Gegensatz zu der durch die Albumosen. — Alle Hunde u. Katzen reagieren auf die erstgenannte Fraktion mit Schleimhaut- u. Hautpyperämie (ohne Narkose) wie bei Erythemen (dann Schock). Dies ist Histaminwrkg. Albumosen

zeigen im Schock zwar auch Capillardilatation, doch hält diese länger an. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **23**. 1—27. JOHN HOPKINS Univ.) MÜLLER.

E. M. K. Geiling und **A. C. Kolls**, *Pharmakologische Wirkung primärer Albumosen bei nichtnarkotisierten Hunden.* (Vgl. vorst. Ref.) Anders als in Narkose sinkt nach Injektion primärer Albumosen nur der systol. Druck, der Herzschatten wird kleiner infolge Abflusses des Blutes in die erweiterten großen Venen. Rechtes u. linkes Herz nehmen gleich ab. Die Gefäße der Haut u. Schleimhäute (Capillaren u. kleinen Venen) werden erweitert infolge peripher. angreifender Wrkg. — In Ä.-Narkose kompliziert sich das Kreislaufsbild durch arterielle Dilatation. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **23**. 29—43. JOHNS HOPKINS Univ.) MÜLLER.

A. J. Clark, *Einige aktive Bestandteile von Pepton.* Der isolierte Rattenuterus wird durch 1 : 3 Millionen Histamin u. 1 : 1000 Millionen Adrenalin gehemmt, durch Serum u. Hypophysenextrakt erregt. Peptone können hemmen oder erregen. — Sie enthalten zahlreiche physiol. aktive Stoffe. Die in 80%ig. A. u. l. Albumosen sind für Säugetiere weniger allgemein giftig, als die l., doch enthält Pepton von diesen wenig, so daß auf ihre Rechnung nur etwa $^1/_4$ der Peptonwrkg. kommt. Kochen mit alkal. oder s. A. bildet hochgiftige Stoffe. — Alle Peptone enthalten einen die glatten Muskeln erregenden Stoff, ähnlich dem Hypophysenextrakt; einige daneben einen sympath. adrenalinartig wirkenden. Beide sind l. in abs. A., u. l. in Ä., dialysierbar. — *Histamin* fehlt in den untersuchten Peptonen (vgl. vorst. Reff.) auch bei hoher Giftigkeit. (Journ. Pharm. and. Exp. Therapeutics **23**. 45—53. London.) MÜ.

W. W. Swingle, *Jod und Amphibienmetamorphose. Jodtyrosin, jodiertes Serumglobulin* u. *Jodcasein* beschleunigen die Metamorphose, die entsprechenden halogenfreien oder Br-haltigen Substanzen nicht. Das J in der Aminogruppe oder im Eiweißmol. muß also für die Metamorphose verantwortlich sein. Besonders wirksam ist es im 3- u. 5-C-Atom des Benzolringes von Tyrosin. Die für den Stoffwechsel der Säugetiere maßgebende Bedeutung der CO·NH-Gruppe im *Thyroxin* spielt bei der Amphibienverwandlung keine Rolle. (Biol. Bull. of the marine biol. lab. **45**. 229—53. 1923. New Haven, YALE Univ.; Ber. ges. Physiol. **24**. 30—31. 1924. Ref. ROMEIS.) SPIEGEL.

Paul J. Hanzlik und **Howard T. Karsner**, *Weitere Beobachtungen über anaphylaktische Phänomene nach verschiedenen intravenös injizierten Substanzen.* Frühere Unterss. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **14**. 229. 379 ff.; C. **1920**. I. 512) u. die jetzigen behandeln die Symptome, histolog. Veränderungen in den Lungen u. Änderungen der Blutgerinnungszeit nach intravenösen Injektionen zahlreicher Substanzen. Von den neu untersuchten bewirkten an Meerschweinchen (oder anderen Tieren) deutliche anaphylaxieartige Symptome: *Eg.*, Agarsolgel (Katze), Agar mit Pferde- oder Rinderserum, kolloidales As_2S_3, Öle mit 20% *Campher*, Blutkohle, $CuSO_4$ (auch Hund), *Emetinchlorhydrat*, Fullererde, *Histamin*, Chines. Tusche, kolloidales *Eisen*, *Fe-Kakodylat*, Kaolin (auch Katze), Extrakte aus Pferde- oder Rinderlungen, $HgCl_2$, kolloidales *HgO*, *Hg-Salicylat* u. *HgS*, *Chininchlorhydrat*, *Ricin*, *Na-Kakodylat*, *-Citrat*, *-Jodid*, *-Oxalat*, *-Protalbinat*, Gemisch des letzten mit *Lysalbinat*, *Tannin*, *Brechweinstein*, Hodenextrakt u. Tragant. Nicht oder nur in geringem Grade wirkten *Ca-Lactat*, *Rohrzucker*, *Caramel*, *Casein* (1%), kolloidales *Au* (0,0025%), Luteinextrakt, *NaCl* (10%). Veränderungen in den Lungen wurden durch alle vorgenannten Substanzen außer Ca-Lactat, Casein, Rohrzucker, Fe-Kakodylat, Pferdeserum, Protalbinat + Lysalbinat u. Hodenextrakt hervorgerufen. Tödlicher Ausgang kam schon bei sehr kleinen u. mittleren Gaben vor von Eg., Blutkohle, $CuSO_4$, Fullererde, Histamin, Chines. Tusche, Chininsalz, Tannin, Brechweinstein, bei größeren von kolloidalem As_2S_3, Campheröl, kolloidalem Fe, Kaolin, Lungenextrakt, kolloidalen Hg-Verbb., Citrat, Protalbinat u. Oxalat. Die Gerinnungszeit des Blutes wurde deutlich oder sehr deutlich verlängert oder die Gerinnung

sogar verhindert durch Blutkohle, $CuSO_4$, Fullererde, kolloidales Fe (in größter Gabe), Kaolin, Lungenextrakte, kolloidales Hg-Salicylat u. -Sulfid, Citrat (in größter Gabe), Oxalat, Protalbinat u. Tannin. — Von einigen der wirksamen Substanzen ist die Wrkg. an verschiedenen Tierarten festgestellt. Ihre gemeinsame Grundlage dürfte wahrscheinlich auf physikal.-chem. Veränderungen beruhen, wodurch Änderungen in den physiol. Funktionen bedingt werden. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **23**. 173—235.) SPIEGEL.

Paul J. Hanzlik und **Howard T. Karsner**, *Behandlung anaphylaktischer Phänomene infolge einiger Stoffe durch hypertonische Zucker- und Salzlösungen.* Entgegen den Angaben von KAKINUMA (Amer. Journ. Physiol. **50**. 9; C. **1921**. I. 259) bzgl. des Lungenextraktes konnten die anaphylaxieartigen Erscheinungen nach Akaziengummi, Rinderserum, Histamin u. Kaolin bei Meerschweinchen (vgl. vorst. Ref.) durch 50%ig. Rohrzuckerlsg. nicht beseitigt werden, ebensowenig die nach Kaolin durch 10%ig. NaCl-Lsg. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **23**. 237—42.) SP.

Paul J. Hanzlik und **Howard T. Karsner**, *Wirkungen der intraperitonealen Injektion verschiedener anaphylaktische Phänomene verursachender Substanzen.* Substanzen, die auf intravenösem Wege (vgl. vorvorst. Ref.) anaphylakt. Erscheinungen usw. hervorrufen, können intraperitoneal ebenso wirken. So wurde der gesamte Symptomenkomplex einschließlich der histolog. Veränderungen, des tödlichen Ausganges, teilweise auch der Hemmung der Blutgerinnung auch auf diesem Wege, wenngleich etwas langsamer u. schwächer, herbeigeführt durch *Eg.*, As_2S_3, *Kongorot*, $CuSO_4$, kolloidales *Fe*, *Na-Oxalat* u. *Tannin*. Keine anaphylaxieartigen Symptome u. keine Änderung der Blutgerinnung, wohl aber die histolog. Veränderungen in den Lungen bewirkten Kaolin, Agarsolgel, Agar mit Serum von Rind oder Pferd, Lungenextrakte u. Sera dieser, kolloidales *Au*, *Histamin*, dabei Kaolin am stärksten. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **23**. 243—60. San Francisco, STANFORD Univ.; Cleveland, Western Res. Univ.) SPIEGEL.

H. A. Piper, **R. S. Allen** und **John R. Murlin**, *Wässerige Pankreasextrakte.* II. *Physikalisches und chemisches Verhalten von Insulin.* (I. vgl. PIPER, MATTILL u. MURLIN, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med. **20**. 413; C. **1924**. I. 1413.) Ganz reines Insulin von Rind u. Schwein ist kein Eiweißkörper. Im Pankreas scheint es in Verbindung mit Eiweiß zu existieren. — Darst. durch Extraktion mit 4 Vol 0,2-n. HCl auf 1 Teil Pankreasgewebe 12—18 Stdn. in Reibemaschine. Abpressen in Tüchern (a). Mit n. NaOH schnell auf pH = 6,0 neutralisieren. Faltenfilter zur Entfernung der Eiweißfällung. $^1/_2$—1 Vol. 95%ig. A. dazu u. bei 34—40° in vacuo dest. bis auf $^1/_{10}$ von (a). Wieder auf pH = 6,0, filtrieren, dialysieren in Pergament 4 Stdn. gegen laufendes Brunnenw. Das Fett setzt sich ab. Mit 4 Vol. 95%ig. A. 1 Tag Eiweißrest fällen, nochmals konz. in Vacuo auf $^1/_4$ von (a). Dieses Prod. gibt meist Biuretrk. Ausbeute: 100—200 Kaninchenheiten pro kg Pankreas. Aus den Fällungen sind noch 30—50 zu erhalten. — Man muß pH = 4,3—5,7 vor Filtration stets vermeiden. — Erhitzen bei Extraktion bis 75° bei 0,1—0,2-n. HCl oder zum Kochen in 0,2 n. HCl 20 Min. stört nicht. Insulin adsorbiert sehr fest an Tierkohle, Kaolin u. Eiweiß. Insulin ist dem *Glutathion* von HOPKINS äußerst ähnlich. Es fehlt aber im ganz reinen Prod. S in SH-Form. Insulin ist also kein „konz. Glutathion". (Journ. Biol. Chem. **58**. 321—36. Rochester.) MÜLLER.

C. P. Kimball und **John R. Murlin**, *Wässerige Pankreasextrakte.* III. *Einige Fällungsreaktionen von Insulin.* (II. vgl. vorst. Ref.) 5 Vol. absol. A. oder je 5 Vol. absol. A. u. n-Butylalkohol geben eine besonders stark wirksame Fällung in Lsgg. von Insulin. — Aceton fällt ein in 95%ig. A. l. Prod., das den Blutzucker stark steigert! („*Glucagon*"). Dasselbe geschieht aus Pankreasextrakten mit 0,2-n. HCl. — Das reinste Insulin war unl. in neutralem W., gab keine Eiweißrkk., hatte sehr

geringen N-Gehalt, nur 4—6% Trockensubstanz. (Journ. Biol. Chem. 58. 337—46. Rochester.) MÜLLER.

A. Bornstein, *Über den Mechanismus der Insulinwirkung.* An der überlebenden Hundeleber erfolgt nach Insulinzusatz Hemmung der Adrenalinzuckermobilisierung. — Beim Menschen muß die Blutzuckersenkung nach *Insulin* nicht mit Zunahme der Kohlenhydratverbrennung verbunden sein. Die Zunahme des respirator. Quotienten ist durch Hyperpnoe, vermehrte Abdunstung der CO_2 erklärbar. Somit wirkt *Insulin* auf die Regulation der B. von Zucker, nicht der Verbrennung. (Klin. Wchschr. 3. 681. Hamburg.) MÜLLER.

E. Grafe, *Was wissen wir bis jetzt über den Mechanismus der Insulinwirkung?* Die Erhöhung des respirator. Quotienten deutet Vf. aus Zunahme der Zuckerverbrennung. Eine B. von Fett aus Zucker, die auch zur Erhöhung des respirator. Quotienten führt, besteht beim Diabetiker sicher nicht. — Die vermehrte Zuckerverbrennung erfolgt in allen Organen, die mit *Insulin* in Berührung kommen. — Ob u. inwieweit Insulin den Zuckerabbau beeinflußt, ist unsicher. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 489—91. Rostock.) MÜLLER.

Theodor Brugsch, *Zur Theorie der Insulinwirkung.* In der n. Leber erfolgt ein diastat. Prozeß (Abbau von Glykogen über „Zwischenzucker" zu Traubenzucker) u. ein glykolyt. Prozeß (Traubenzucker in Milchsäure). Der erste wird durch *Adrenalin* gefördert, durch *Insulin* nicht gehemmt. Beim Hungertier geht unter Insulin die Traubenzuckerverbrennung über die Milchsäurestufe weiter zum Aufbau von Hexosediphosphorsäure, Zwischenzucker u. Glykogen. — Insulin fördert diesen aeroben Prozeß in der Leber u. anderen Organen. Es befördert damit auch die Fettsynthese. — Insulin sorgt für Speicherung von Energie. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 491—94. Berlin.) MÜLLER.

A. Magnus-Levy, *Das Insulinproblem und die Theorie des Diabetes.* Bisher gestatten die vorliegenden Arbeiten keinen sicheren Schluß, ob der Diabetes allein durch Mehrbildung von Zucker oder durch behinderten Glykogenabbau mit Störung oder Umwandlung von Glykogen in verbrennbaren Zucker zustande kommt. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 494—96. Berlin.) MÜLLER.

P. F. Richter, *Das Insulin in seiner Bedeutung für die Praxis.* (Dtsch. med. Wchschr. 50. 499—502. Berlin.) MÜLLER.

Walther Löwe, *Über Versuche mit Insulin.* (*Zugleich eine Kritik der „Kaninchen-einheit".*) Vf. bestätigt die schon von engl. u. amerikan. Autoren betonte starke individuelle Verschiedenheit der Kaninchen gegen *Insulin.* Man kann nicht starr schemat. nach „Kaninchenein heiten" am Menschen dosieren. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 332—34. Leipzig.) MÜLLER.

Matthes, *Über Insulin.* (Dtsch. med. Wchschr. 50. 487. Königsberg.) MÜLLER.

Gordon A. Alles und **Howard M. Winegarden**, *Oxydation von Glucose durch Jod in Gegenwart von Insulin.* In Lsgg. von $NaHCO_3$ oder Na_2HPO_4 wird durch J *Mannose* nur $^1/_3$ so schnell wie Glucose, *Fructose* u. *Rohrzucker* kaum oxydiert. — Bei genau eingehaltenen Bedingungen zeigte sich, daß in vitro Insulin weder allein, noch mit Blut, Serum oder Leberextrakt die Rk. beeinflußt. (Journ. Biol. Chem. 58. 225—34. Pasadena.) MÜLLER.

A. P. Briggs, **Irene Koechig**, **Edward A. Doisy** und **Clarence J. Weber**, *Einige Änderungen in der Blutzusammensetzung durch Insulininjektion.* Bei n. Tieren nimmt durch Insulin Zucker, anorgan. Phosphat u. K im Blut ab, parallel damit Milchsäure zu. Sie entsteht aus dem Traubenzucker. (Journ. Biol. Chem. 58. 721—30. St. Louis.) MÜLLER.

A. Gottschalk, *Über den Wirkungsmechanismus von Glykokinin aus Hefe auf den Stoffumsatz von Leberzellen.* Pflanzliches Glykokinin steigert genau so wie das

Hormon der Pankreasdrüse die Acetaldehydbildung überlebender Warmblüterzellen. (Dtsch. med. Wchschr. **50**. 538. Berlin, Kaiser WILHELM-Inst.) FRANK.

A. Seiffert und **W. Anthon**, *Tutocain, ein neues Lokalanästheticum.* Tutocain hat sich als vorzügliches Infiltrations- u. gutes Oberflächenanästheticum bewährt. (Dtsch. med. Wchschr. **50**. 538—39. Berlin, Charité.) FRANK.

Erich Marcuse, *Erfahrungen mit dem neuen Lokalanästheticum Tutocain.* Bericht über gute Wrkgg. des Tutocains. (Dtsch. med. Wchschr. **50**. 539—40. Berlin, RUDOLF VIRCHOW Krankenhaus.) FRANK.

C. Bachem, *Über einige neue Wundantiseptica (Albertanderivate).* Klin. Verss. mit Cl-, Br- u. Cu-Derivaten des *Albertan* (vgl. Münch. med. Wchschr. **69**. 312; C. **1922**. I. 1051.) *Cl- u. Br-Albertan* verbinden mit geringer Giftigkeit starke antisept. Kraft u. sind geruchlos. *Cu-Albertan* wirkt weniger stark. (Münch. med. Wchschr. **71**. 677—78. Bonn, Univ.) FRANK.

Attilio Busacca, *Experimentelle Untersuchungen über die von Arsenobenzolen erzeugten „nitritoiden Krisen".* VI. *Untersuchungen an isolierten Organen mit glatter Muskulatur.* (V. vgl. Arch. Farmacologia sperim. **22**. 186; C. **1924**. I. 1831.) Auf die Gefäßwände der isolierten Lungen hat *Neosalvarsan* in 0,1‰ig. Lsg. keinen Einfluß. — Auf das Froschauge wirkt es in Konzz. bis zu 1‰ dilatierend, bei höheren Konzz. kontrahierend u. trübt die Cornea. Mit oxydiertem Neosalvarsan treten diese Erscheinungen noch deutlicher hervor. — In Lsgg. von 0,2‰ bewirken beide Präparate eine erhöhte Beweglichkeit der Speiseröhre, des Magens, des Darms, der Samengefäße, des Uterus u. der Eileiter; bei doppelter Dosis tritt mit oxydiertem Neosalvarsan Abnahme der Beweglichkeit bis völlige Lähmung ein. — Neosalvarsan wirkt also in therapeut. Dosen reizend auf die Nervenendigungen des Sympathicus. (Arch. Farmacologia sperim. **37**. 58—71. Rom, Univ.) OHLE.

Anatol Kartamischew, *Der Einfluß des Salvarsans auf die Leberfunktion.* Salvarsan bewirkt eine Funktionsstörung der Leber, welche sich durch Auftreten der Leberlipase im Blutserum äußert. Mehrfache Injektionen führen zu einer kumulativen Wrkg., kenntlich an der Dauer der Ggw. der Leberlipase im Serum. Die Dauer der Einw. auf die Leber entspricht der Salvarsandosis; sie ist verschieden bei den verschiedenen Salvarsanpräparaten. Die Wrkg. des Salvarsans auf die Leber ist schon in den ersten Stdn. nach der Injektion nachweisbar. Salvarsanlsgg. in Traubenzucker sind von kürzerer Einw. auf die Leber als wss. (Arch. f. Dermat. u. Syphilis **147**. 100—106. Prag, Deutsche Univ.) WOLFF.

Kurt Meyer und **M. E. Alexander**, *Versuche über die anaphylaktogene Wirkung krystalloider Substanzen.* I. Mitteilung: *Über Atoxylüberempfindlichkeit.* Benutzt wurde die Diazoverb. des Atoxyls, die nach LANDSTEINER (vgl. LANDSTEINER u. LAMPL, Biochem. Ztschr. **86**. 343; C. **1918**. II. 47) mit Pferde- u. Hammelserum gekuppelt wurde. Meerschweinchen, die mit dieser Verb. aktiv oder mit dem Serum eines mit der gleichen Verb. immunisierten Kaninchens passiv vorbehandelt sind, erweisen sich als anaphylakt. gegen diese Verb. Die Überempfindlichkeit ist strukturspezif., d. h. sie besteht auch gegenüber einer Atoxyl-Hammelserumverb., ist also verallgemeinert eine Atoxylüberempfindlichkeit. Atoxyl selbst löst allerdings keine anaphylakt. Erscheinungen aus u. wirkt auch nicht desensibilisierend. Nur auf dem Wege über die Kuppelung an Eiweiß hat es anaphylaktogene wie Anaphylaxie auslösende Wrkg. (Biochem. Ztschr. **146**. 217—20. Berlin, Rud. Virchow-krankenh.) WOLFF.

W. Alwens, *Über Strontium und seine Verbindungen als Analgeticum und über parenterale Bromtherapie.* Dem Sr, besonders dem Br-Salz des Sr, kommt eine stark analget. Wrkg. bei Neuralgien, Gelenkschmerzen u. dgl. zu. Anwendung am besten intravenös, sonst intramuskulär u. subcutan. (Dtsch. med. Wchschr. **50**. 529—32. Frankfurt a. M., Krankenh. Sandhof.) FRANK.

Raestrup, *Über Kupfersulfatvergiftungen.* Beschreibung von 2 Vergiftungsfällen mittels $CuSO_4$. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 3. 545—49. Leipzig.) BORINSKI.

A. Bornstein und Kurt Holn, *Ein Fall von Vergiftung eines gesunden Menschen mit Insulin.* Am Vorabend fast nur Fett u. Eiweißnahrung, über 12 Stdn. nüchtern. Nach 10 klin. Einheiten *engl. Insulin* u. 3 Stdn. später 100 g Traubenzucker per os in Kaffeeersatz 2 Stdn. später Durchfall, Erbrechen, kalter Schweiß, Kollaps bei klarem Bewußtsein. Behandlung mit Epirenan, intravenös Zucker, Coffein, Campher; Tropfklistier von 10%ig. Traubenzuckerlsg. Besserung erst nach etwa 3 Stdn. Dabei war der Blutzucker auch im Kollaps nie unter 100 mg-%! Die gleiche Person hatte die gleiche Dosis Insulin mehrere Tage zuvor zweimal vertragen. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 503. Hamburg.) MÜLLER.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Kroner, *Pharmazeutisches aus der arabischen Medizin nach den Schriften des Arztes Musa ibn Maimun zu Fostat bei Kahira (1135—1204).* (Süddtsch. Apoth.-Ztg. 64. 191—92. 196—97. Oberdorf-Bopfingen.) DIETZE.

H. W. van Urk, *Der Krystallwassergehalt von Dinatriumphosphat.* Das Salz $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ läßt sich leicht herstellen. Entgegen Angaben von SÖRENSEN ist es an der Luft nicht völlig beständig (Wasseraufnahme), wohl aber in geschlossener Flasche, wo es gegenüber $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ nicht verwittert u. zusammenbackt. Ersteres Salz verdient daher in der Pharmakopoe den Vorzug. Auch $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ gibt an der Luft W. ab. (Pharm. Weekblad 61. 502—5.) GROSZFELD.

H. J. Schneiderwirth, *Über kolloidisotonische Blutersatzflüssigkeiten.* Einer Lsg., die als Ersatz für verlorenes Blut dienen soll, müssen außer anorgan. Salzen, wie sie in der physiol. NaCl-Lsg. des D. A.-B., der Ringer-Tyrode u. ähnlichen Lsgg. vorliegen, noch Kolloide in solcher Menge zugefügt werden, daß der kolloidosmot. Druck der Lsg. dem des n. Blutes gleichkommt. Am besten geeignet zur Darst. einer kolloidhaltigen Blutersatzfl. scheint nach den bisherigen Erfahrungen ein möglichst reines Gummi arabicum zu sein, das auf elektroosmot. Wege gereinigt wurde. Dieses für Injektionszwecke geeignete Kolloid ist in der kolloidisoton. Blutersatzfl. „Bram" (Chem. Fabrik u. Seruminstitut „Bram", Oelzschau b. Leipzig) enthalten, außerdem neben Puffersalzen die Salze der sog. Ringerlsg. (NaCl, KCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$) in der entsprechenden Konz. Die Fl. wird in 4-facher Konz. hergestellt u. zeigt die gelbrote Farbe eines Rohserums; die Alkalität entspricht der des Blutes ($p_H = 7,5$). Die Lsg. ist keimfrei. Eine gebrauchsfertige Infusionsfl. erzielt man durch Verd. des auf Bluttemp. angewärmten Inhalts einer Flasche mit der 3-fachen Menge sterilen W. derselben Temp. (Pharm. Ztg. 69. 476.) DIETZE.

H. Mentzel, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Bismocoral* (MAX HAHN, Berlin), Oxywismuttartramid zu Einspritzungen bei Lues. — *Bismo-Yatren A* (Behringwerke, Marburg), Lsg. von bismutyljodoxychinolinsulfosaurem Na, intravenös bei Lues. — *Bismo-Yatren B*, Suspension der Chininverb. der Bismutyljodoxychinolinsulfosäure, intraglutäal bei Lues. — *Jodgorgon* (C. 1923. IV. 308), jodhaltige Aminosäure, die 3,5% Dijodtyrosin mit 55,88% J enthält, in Tabletten mit 0,05 g Dijodtyrosin (WILH. KATHE A.-G., Halle). — *Licarthym* (WOLFG. SCHMIDT, München IX), Pulver u. Tabletten gegen Erkrankungen des Magendarmkanals, der Mundhöhle u. des Afters. — *Nepenthan* (WOLFG. SCHMIDT, München IX) enthält das Antigen polyvalenter Staphylokokken, gegen Furunculosis usw. — *Siliphosphat*, Lsg. von SiO_2 u. Na-Hypophosphit, tropfenweise bei Lungentuberkulose. (Pharm. Zentralhalle 65. 250.) DIETZE.

—, *Neue Arzneimittel, Spirocid* (Höchster Farbwerke), eine 3-Acetylamino-4-oxyphenylarsinsäure in Tabletten zu 0,25 g, die nur auf besonderes Verlangen geliefert wird, als Ersatz für das Stovarsol Fourneau. (Pharm. Ztg. **69**. 466.) DIE.

José Cuatrecasas, *Einige für die Pharmazie interessante organische Verbindungen. Senföle.* Zusammenfassende Übersicht über Senföle, besonders *Allylsenföl*, nach V., Darst., Synthese, Rkk., Best., Fälschungen, physiol. Wrkg. (Quimica e Industria **1**. 12—16.) SPIEGEL.

Ernst Laqueur, *Zur Bereitung und Standardisierung des Insulins.* Im Pankreas scheinen „antiinsulin"artige Stoffe vorzukommen, die man bei der Insulingewinnung ausschalten muß. — Die individuelle Rk. auf *Insulin* ist bei den Menschen oft sehr verschieden. Trotzdem wird die Wirksamkeit jedes neu hergestellten u. am Kaninchen eingestellten Präparates vor Ausgabe am Diabetiker klin. geprüft. — Die Ungleichheiten von Wrkg. auf Kaninchen u. Mensch werden beim holländ. Insulin ausgeglichen, ohne daß es auf dem Präparat besonders verzeichnet wird, um keine Verwirrung anzurichten. — Eine Einstellung gegen Adrenalinhyperglykämie bietet keine Vorzüge. — Insulin besitzt einen Schwellenwert, wie viele Arzneimittel. Reagiert der Patient zeitlich verschieden u. arbeitet man unter dem Schwellenwert, so muß das Präparat anscheinend „unwirksam" sein. Eine kleine Überschreitung dieses Schwellenwertes genügt, um seine Wirksamkeit zu zeigen. (Dtsch. med. Wchschr. **50**. 496—99. Amsterdam.) MÜLLER.

J. J. Hofman, *Unguentum Salicylatis methylici compositum.* Diese als Ersatz von Baume analgésique (Bergué) unter verschiedenen Bezeichnungen im Handel vorkommende Salbe enthielt in verschiedenen Proben zwischen 5—25% Menthol u. 7—50% Methylcalicylat. Auf Grund einer näher beschriebenen Analyse der Salbe von Baume Bengué muß die Zus. folgende sein: Salicylas methylicus 10, Menthol 10, Adeps lanae 80. (Pharm. Weekblad **61**. 499—502.) GROSZFELD.

H. E. Kersten, *Über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Desinfektion und Sterilisation mittels Chemikalien.* Sammelreferat. (Desinfektion **9**. 67—71. Münster i. W.) BORINSKI.

G. Analyse. Laboratorium.

C. O. Swanson, *Eine graphische Lösung gewisser Verhältnisse in Temperatur-Konzentrationsdiagrammen.* Vf. leitet auf graph. Wege die Beziehung ab, welche bei einer bestimmten Temp. zwischen der M. der einen Komponente eines binären Systemes (ohne chem. Verbb., mit vollständiger Mischbarkeit im fl., Nichtmischbarkeit im festen Zustand) u. der noch vorhandenen Schmelze besteht. Auf dieselbe Weise werden die Beziehungen zwischen den MM. der aus einer ternären Schmelze bei einer bestimmten Temp. sich abscheidenden Krystalle A u. C u. des noch fl. bleibenden Anteils, sowie zwischen den MM. von A u. C abgeleitet. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **7**. 233—38. Madison [Wis.], Univ.) BÖTTGER.

G. Bruhns, *Über die „Fixanal"-Röhren.* Vf. wendet sich gegen die Anwendung der „Fixanal"-Röhren als Eselsbrücken. Vf. hätte kleine Glasstöpselflaschen für besser gehalten. Es wird über Kontrollbestst. von Fixanalröhren berichtet. (Chem.-Ztg. **48**. 319—20.) JUNG.

—, *Erschütterungsfreie Aufstellung von Analysen- und Präzisionswagen.* Die erschütterungsfreien Unterlagen (Firma Sartorius-Werke A.-Gs., Göttingen) bestehen aus einem Metallfuß mit Gummipuffern. (Chem.-Ztg. **48**. 306.) JUNG.

Werner Buchloh, *Vakuumuntersuchungen.* Mit Hilfe einer Diffusionspumpe erreicht man $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ mm Hg, eine rotierende Hg-Pumpe gibt nur ein Vakuum von $2{,}25 \cdot 10^{-5}$ mm. Messungen nach KAUFMANN u. SEROWY (Ztschr. f. Physik. **5**. 319), bestätigt durch relative Messungen nach MÖLLER (Elektronenröhren, Braunschweig).

K ist als Absorptionsmittel im Hochvakuum nicht geeignet. (Physikal. Ztschr. 25. 166.) BIKERMAN.

Madison L. Sheely, *Die Normierung der Handelsviscosimeter.* Das Bedürfnis die Resultate in absol. Einheiten auszudrücken, sowie die Normierung der Viscosimeter werden besprochen. Die Kalibrierung u. Handhabung einer typ. Viscosimeterpipette aus Glas wird beschrieben u. verschiedene ähnliche Arten verglichen. Tabellen, die die Viscositätszahlen der verschiedenen App. vergleichsweise zeigen, sind wiedergegeben. Das MAC MICHAEL-Viscosimeter wird für einen bestimmten Bereich untersucht u. auf die widersprechenden Zellen hingewiesen, die bei der Best. von Leimlsgg. sowohl mit diesem App. wie auch bei den capillaren Typen erhalten werden. Fll. u. Lsgg., die zur Normierung der Handelsviscosimeter geeignet, werden kurz besprochen. (Ind. and Engin. Chem. 15. 1109—14. 1923. Chicago [Ill.] Armour Glue Works.) WILKE.

A. Herzog, *Ein einfaches Verfahren zum Markieren mikroskopischer Präparate.* Die zu photographierende Stelle des Präparats wird vor der Aufstellung des Mikroskops auf der opt. Bank mit dem zur Aufnahme bestimmten Objektiv unter Anwendung eines Fadenkreuz- oder Netzmikrometerplättchens zentriert, dann wird ein Metall- oder Holzwinkel von der Kantenlänge 76 u. 21 mm u. der Breite $6^1/_2$ bezw. 4 mm an den Objektträger angelegt u. festgeklemmt. An seine Stelle wird nunmehr ein anderer Objektträger mit mattierter Oberfläche gebracht u. bei schwacher Vergrößerung die Mitte des Gesichtsfeldes durch einen sehr harten Bleistift markiert. Stellt man dann bei schwacher Vergrößerung auf diesen Punkt ein, so daß er in der Mitte des Gesichtsfeldes erscheint, legt den Winkel an den Objektträger an, klemmt ihn fest u. bringt den Objektträger mit dem Präparat an seine Stelle, so befindet sich die gesuchte Stelle bei starker Vergrößerung in der Mitte des Gesichtsfeldes. Nach demselben Verf. kann man auch mehrere Stellen des Präparats auf demselben mattierten Objektträger markieren. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 40. 284—87. 1923. Dresden.) BÖTTGER.

Harry Castrén, *Eine einfache Methode zum Bezeichnen bestimmter Stellen in mikroskopischen Präparaten.* Mittels eines Schreibdiamanten ritzt man auf der Unterseite des Objektträgers eine große Anzahl rechtwinklig sich schneidender Geraden im ungefähren Abstand 1—2 mm ein, deren Zwischenräume von der Ecke unten links anfangend, einerseits durch a, b, c . . . ., andererseits durch 1, 2, 3 . . . . bezeichnet werden, so daß ein jedes der rechteckigen Flächenstücke, in welche die Fläche des Objektträgers geteilt ist, durch die Angabe eines Buchstabens u. einer Zahl bestimmt werden kann. Die zu markierende Stelle des Präparats wird nun genau zentriert u. durch Verschieben des Objektträgers bei schwacher Vergrößerung das Rechteck bestimmt, oberhalb dessen die Stelle liegt. Durch Senken u. Heben des Tubus sowie durch Anwendung geeigneter Blenden kann man das Liniensystem oder das Präparat sichtbar machen. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 40. 288—93. 1923. Helsingfors, Univ.) BÖTTGER.

Wilhelm Plahl, *Gesättigte, wässerige Silbernitratlösung als Aufhellungsmittel für Mehle.* In der gesätt. wss. Lsg. von $AgNO_3$ löst sich die Stärke der Pflanzenzellen auf, ohne daß die übrigen unl. Bestandteile verändert werden. Sie wirkt, allerdings erst nach einiger Zeit, aufhellend auf die Gewebsfragmente u. ist deshalb ein sehr brauchbares Reagens bei der Unters. der Mehle, welche in einen Tropfen der Lsg. einzutragen sind. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 30. 307—9. 1923. Prag, Deutsche Univ.) BÖTTGER.

A. Gans, *Das Abblassen des Turnbullblaus in mikroskopischen Schnitten.* In mkr. Präparaten, die große Mengen Turnbullblau enthielten, war dieses nach einem halben Jahr verblaßt bis auf diejenigen Schnitte, die 6—7 mm vom Deckglasrand entfernt lagen. Aus Beobachtungen an einem Präparat, welches beim Versenden

zerbrach, schließt Vf., daß die blaue Farbe erhalten bleibt, wenn die Luft hinzutreten kann. Sie tritt sofort wieder auf, wenn man die Präparate in eine stark verd. H_2O_2-Lsg. bringt. Man kann verblaßte Präparate, ohne das Deckglas zu entfernen, wieder herstellen, wenn man sie einige Zeit in Xylol legt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **40**. 310. 1923. Santport (Holland), Pervinciaal-Ziekenhuis.) Bö.

C. G. van Walsem, *Praktische Notizen aus dem mikroskopischen Laboratorium. VIII. Immersionsöl. IX. Einfachste Färbezelle. X. Etikettieren.* (Vgl. Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **38**. 62; C. **1921**. IV. 490.) Als Immersionsfl. benutzt Vf. Paraffinöl statt des Zedernöls. Zu seiner vollständigen Entfernung vom Deckglas (nach dem Abtupfen mit Filtrierpapier) dient das Gemisch von gleichen Teilen Chlf. u. Xylol. — Eine sehr einfache Färbezelle für Giemsafärbungen erhielt Vf. dadurch, daß er an den kurzen Seiten von Objektträgern mit Siegellack eine etwas erhabene Leiste anfertigte, deren Höhe sich mit der Feile nötigenfalls geringer machen läßt, u. die sehr fest an dem Glas haftet. Die Höhe wird so gewählt, daß 1 ccm der verd. Fl. gerade Raum findet zwischen der oberen Fläche der Färbezelle u. der unteren Fläche des zu färbenden Objektträgers. — Hinsichtlich der Etikettierung hebt Vf. die Notwendigkeit hervor, eine vorläufige Bezeichnung vornehmen zu können, u. empfiehlt zu diesem Zweck Objektträger, welche an einer der kurzen Seiten über eine gewisse Strecke (etwa 1 cm) mattiert sind. Sie können durch Papierstreifen ersetzt werden, die mittels Gelatine aufgeklebt werden. Nachdem diese getrocknet ist, wird die Oberfläche des Papiers mit Fermol bestrichen, wodurch die Gelatine unl. wird, so daß ein Ablösen der Streifen prakt. nicht vorkommt. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **40**. 312—15. 1923. Haarlem.) Böttger.

Nikolaus Bock, *Eine Methode zum Studium der Ablagerungsverhältnisse der Knochensalze.* Es wird ein Verf. zur Färbung von Schnittpräparaten entkalkter Knochen durch Hämatoxylin beschrieben, wenn die Entkalkung mittels salzsäurehaltiger Kochsalzlsg. stattgefunden hatte u. die Schnitte in dickes Zelloidin gelegt waren, oder wenn zur Entkalkung 5%ig. HNO_3 gedient hatte. Die Färbungspräparate lassen die kalkhaltig gewesenen Anteile u. zwar auch die feinsten Körnchen der unvollständig verkalkten, körnig krümeligen Zonen durch dunkle Blaufärbung gegenüber den rot gefärbten kalklosen Knochengebieten scharf hervortreten. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **40**. 318—21. Innsbruck, Univ.) Böttger.

A. Herzog, *Ein neues Universalokular.* In der Ebene der Okularblende ist ein Glasplättchen verschiebbar, welches mit passend gewählten Teilungen versehen ist. Die Verschiebung erfolgt in zwei gegenüberliegenden Schlitzen der Wand des Okulars, welches um seine Längsachse drehbar auf einem kleinen mit einem Teilkreis versehenen Zwischenstück ruht; dieses wird am Mikroskoptubus mit einer seitlich angebrachten Schraube befestigt. Der Glasschieber bewegt sich außerhalb der Okularröhre in zwei beiderseits angebrachten flachen Blechkästchen; die Führung erfolgt durch zwei Stifte an den Schmalseiten des Plättchens in Schlitzen an der Unterseite eines jedes Blechkästchens. Die auf dem Schieber angebrachten Teilungen (Zählscheibe, Netzteilung, bezifferte Teilung für Längenmessungen u. Zeiger für Demonstrationen) sind abgebildet u. werden näher beschrieben. Zwei schmale Gipsblättchen Rot I gestatten bei Anwendung polarisierender Prismen den Nachweis von sehr schwachen Doppelbrechungen u. die genaue Feststellung der Höhe der auftretenden Interferenzfarben. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **40**. 279—83. 1923. Dresden.) Böttger.

Ferd. Scheminzky, *Über eine neue Mikroskopierlampe für Laboratorium und Reise.* Das Neue an der Lampe liegt darin, daß sie direkt am Kondenser eines beliebigen Mikroskops oder an der Blende unter Ausschaltung des Spiegels angebracht wird. Dadurch kann die gesamte Leuchtkraft der als Lichtquelle dienenden Schwachstrombirne von 6 Volt ausgenutzt werden, während störendes Nebenlicht

durch den Lampentubus abgeblendet wird. Die Lampe erzeugt eine kleine Leuchtfläche von sehr großer Helligkeit, doch kann sie auch durch Verb. mit dem Dunkelfeldkondenser zur Erzeugung eines guten Dunkelfeldes dienen; sie eignet sich auch zur Beobachtung im polarisierten Licht u. zur Vertikalillumination. Ihre verschiedenen Verwendungen in den biolog. Wissenschaften, in der Medizin u. Physiologie werden geschildert. Bezugsquelle: Universitätsmechaniker L. CASTAGNA, Wien IX. (Ztschr. f. wiss. Mikroskopie **40**. 258—70. 1923. Wien, Physiol. Inst.) BÖ.

E. Gildemeister und **Kurt Herzberg**, *Ein Lampenagglutinoskop.* Ein Agglutinoskop in Verb. mit der Falkenthalschen Dunkelfeldlampe, deren Licht, durch eine Linse konz., aber durch Mattscheibe gemildert, durch 2 Schlitze der Bodenplatte fällt, wird beschrieben u. abgebildet. Bezugsquelle PAUL ALTMANN, Berlin NW. 6. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **91**. 536—38. Reichsgesundheitsamt.) SPIEGEL.

H. P. Kaufmann und **P. Gaertner**, *Titrationen mit freiem Rhodan.* Es gelingt, eine quantitative Umsetzung von $(CNS)_2$ mit wss. KJ-Lsg. unter Entbinden von J ohne Hydrolyse herbeizuführen, wenn man jenes in geeigneten organ. Lösungsmm. in trockene Gefäße bringt, einen genügenden Überschuß der KJ-Lsg. (mindestens das Doppelte der äquivalenten Menge) zufügt u. kräftig durchschüttelt. Das freigemachte J kann dann in üblicher Weise titriert werden. Nach dieser Erfahrung kann man die *Rhodanometrie* unter geeigneten Vorsichtsmaßnahmen zur Best. von Stoffen, die mit Rhodan reagieren, benutzen. — $(CNS)_2$ in organ. Lösungsmm. reagiert mit wss. $Na_2S_2O_3$-Lsgg. in genügendem Überschuß dieser quantitativ nach $(SCN)_2 + 2S_2O_3'' = 2SCN' + S_4O_6''$, mit wss. Lsgg. von H_2S nach:

$$(SCN)_2 + S'' = 2SCN' + S.$$

Es lassen sich ferner unter Verwendung rein organ. Lösungsmm. u. genügenden Überschusses von $(SCN)_2$ die Rkk. mit organ. Substanzen beschleunigen u. quantitativ verfolgen, so mit *Antipyrin* (vgl. KAUFMANN u. LIEPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2516; C. **1924**. I. 299) in CCl_4, mit *α- u. β-Naphthol* (vgl. K. u. L., Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33**. 144; C. **1923**. III. 613) in CCl_4 bezw. $CH_3(NO_2)$, mit *Thymol* in letzterem. Dabei entsteht eine als *3-Methyl-4-rhodan-6-isopropylphenol*, $C_{11}H_{13}OSN$, angesprochene Verb., gelbe, geruchlose Nadeln (aus CS_2), F. 108—109°, mit Zn u. HCl zu einem *Mercaptan* mit charakterist. gefärbten Pb- u. Hg-Salzen reduziert, das tiefgelbes *Disulfid* liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 928—34.) SP.

H. P. Kaufmann und **G. Wolff**, *Die rhodanometrische Bestimmung von Enolen* (*Keto-Enol-Desmotropie*, III). (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2521; C. **1924**. I. 549.) Die Unters., deren Ergebnis bereits früher (KAUFMANN u. LIEPE, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **33**. 139; C. **1923**. III. 612) angedeutet wurde, benutzt die Anlagerungsfähigkeit des Rhodans u. dessen jodometr. Best. (vgl. KAUFMANN u. GAERTNER, vorst. Ref.). *Acetessigester* bietet infolge seiner großen Umlagerungsgeschwindigkeit gegenüber der trägen Anlagerung des Rhodans Schwierigkeiten. Diese ließ sich durch größeren Überschuß von $(SCN)_2$ u. Anwendung von *Nitromethan* als Lösungsm. statt CCl_4 beschleunigen, so daß dann das Enol in *Acetyldibenzoylmethan* u. *Diacetbernsteinsäureäthylester* bestimmt werden konnte; bei *Formylphenylessigester* gelang dies auch ohne $(NO_2)CH_3$. Die der indirekten Br-Titration nach K. H. MEYER zugrunde liegenden Rkk. spielen sich bei Rhodan nicht ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 934—37. Jena, Univ.) SPIEGEL.

A. Thiel, *Beiträge zur systematischen Indicatorenkunde.* VII. Mitteilung. *Die Konstruktion von Titrationskurven.* (VI. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **132**. 159; C. **1924**. I. 1064.) Vf. gibt ein Näherungsverf. zur Darst. von Titrationskurven. Bei Titration einer mäßig schwachen Säure HA mit einer starken Base MOH in verd. Lsg. ist das Verhältnis φ von gespaltenem zu ungespaltenem Anteil der vorhandenen Verbb. des Säurerestes A $\varphi = \alpha/1-\alpha = [A']/HA = K/[H^+]$, wobei K die

Affinitätskonstante der Säure ist, φ wird als Ionisationsverhältnis bezeichnet. Daraus folgt: $\log \varphi = \log K + pH$. Diejenige Säurestufe, für die die $[H^{\cdot}] = K$ ist, wird Halbwertstufe $pH(^1/_2)$ der Säure genannt. ($p(H^1/_2) = -\log K$). Für beliebige Werte gilt die Beziehung: $\log \varphi_x = pH_x - pH(^1/_2) = \Delta pH$, d. h. φ_x ist eindeutig durch die Stufendifferenz, um welche sich die Säurestufe von der Halbwertstufe unterscheidet, bestimmt. φ wird an Beispielen berechnet. Desgleichen ist α als Funktion von ΔpH dargestellt u. so die Dissoziationskurve gefunden. Werte für α sind für ΔpH von -3 bis $+3$ in Tabellen angeführt. Rechnerisch erhält man einzelne Punkte der Titrationskurve, die zur Konstruktion der ganzen Kurve benutzt werden. Das Verf. wird wegen der logarithmierten Form der Ausgangsgleichung das „logarithmische" genannt. Es wird auf das Verteilungsverhältnis einer Base zwischen 2 Säuren angewandt u. ergibt, daß bei Zufügung von 1 Mol. Base zu je 1 Mol. der beiden einbas. Säuren eine Lsg. entsteht, deren Säurestufe in der Mitte zwischen den Halbwertstufen der beiden Säuren liegt. Besonders bei beliebigem Mischungsverhältnis zwischen Base u. Säure wird durch dieses Verf. eine wesentliche Vereinfachung erzielt. Es wird an der Titration eines Gemisches von Monochloressigsäure u. Essigsäure geprüft. — Ferner wird danach das Mischungsverhältnis je einer einwertigen Säure u. Base von beliebiger Stärke u. das einer mehrbas. Säure mit einer einwertigen Base berechnet. Zur Erreichung größerer Genauigkeit ist es nötig, statt der klass. die neuere Theorie der Elektrolyte heranzuziehen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 135. 1—20. Marburg, Univ.) JOSEPHY.

V. Matula, *Anthocyanin als Indicator in der Acidimetrie.* Das von REISENLEITNER (Chem.-Ztg. 47. 689; C. 1923. IV. 560) als Indicator empfohlene *Anthocyanin* läßt sich leichter aus Rotkohl bereiten. Vf. digeriert einen eingeengten wss. Auszug mit konz. A., filtriert u. bereitet aus dem Filtrat eine alkoh. Lsg. Der Indicator eignet sich für gewöhnliche Säuren u. Basen, besonders zur Titration von NH_4OH. Wegen der scharfen Umschlagsfarben ist er besonders für Anfänger zu empfehlen. Der Farbstoff ist empfindlich gegen CO_2. (Chem.-Ztg. 48. 305—6.) JUNG.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Leon A. Congdon und **William W. Bray**, *Kritische Studien über Analysenmethoden.* XI. *Selen.* (X. vgl. CONGDON u. RAY, Chem. News 128. 233; C. 1924. I. 2803.) Vff. vergleichen 4 Best.-Methoden des *Se.* — 1. Nach MARINO wird selenige Säure mit alkal. $KMnO_4$ oxydiert u. der Überschuß mit $C_2H_2O_4$ zurücktitriert. Vf. oxydiert in saurer Lsg. 50 ccm einer Lsg. von SeO_2 in W. versetzt man mit 10 ccm konz. H_2SO_4 (D : 1,2) — (HNO_3 kann auch benutzt werden, HCl ist nicht brauchbar) —, gibt zu der sd. Lsg. $^1/_5$ n.-$KMnO_4$ (6 g $KMnO_4$ in 1 l W.) in ganz geringem Überschuß filtriert u. titriert mit $^1/_5$ n.-$C_2H_2O_2$ (12,6 g + 36 g H_2SO_4 zu 1 l W.) zurück. Bei großem Überschuß an $KMnO_4$ geht durch die Titration des ausgeschiedenen MnO_2 zu viel verloren. (Fehler: —0,07%). — 2. Gravimetr. Best. als Element nach Red. mit $NaHSO_3$ in salzsaurer Lsg. (BAUER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48. 507; C. 1915. I. 1138) (—0,36%). — 3. Indirekte maßanalyt. Methode. Nach GOOCH u. PIERCE kocht man selenige Säure mit H_2SO_4, einer bekannten Menge KJ u. einem Überschuß an Arsensäure. Nach der Red. der selenigen Säure erfolgt die der Arsensäure, die nach Neutralisation der Lsg. mit $KHCO_3$ mit J zurücktitriert wird (+0,69%). — 4. Gravimetr. Best. als Element nach Red. der selenigen Säure mit SO_2 in salzsaurer Lsg. (0,86%). (Chem. News 128. 266—68. Syracuse, Univ.) BEHRENDT.

I. Newton Kugelmaß und **Carmen Rothwell**, *Die direkte Bestimmung des sekundären Phosphats.* Gesätt. $CaSO_4$-Lsg. fällt sekundäres Phosphat:

$$HK_2PO_4 + 3CaSO_4 \rightleftharpoons Ca_3(PO_4)_2 + 2KH_2PO_4 + 3K_2SO_4.$$

Zu mindestens 1 ccm einer Lsg. mit mindestens 0,05 mg P als HPO_4 gibt man 5 ccm gesätt. $CaSO_4$-Lsg., einige Min. in 60°. Zentrifugieren. Waschen mit w. halb gesätt. $CaSO_4$-Lsg. — Lösen in 10% HNO_3. Auffüllen auf 10 ccm. In einem Teil P-Best. nach BRIGGS (Journ. Biol. Chem. **53.** 13; C. **1922.** IV. 739). Die doppelte Menge ist gleich dem sekundären Phosphat. (Journ. Biol. Chem. **58.** 643 bis 648. YALE Univ.) MÜLLER.

I. **Newton Kugelmass**, *Eine Mikromethode zur Bestimmung des Eisens in kolloidalen Lösungen.* Die Fll. werden für die colorimetr. Best. des Fe als Rhodanverb. in amylalkoh. Lsg. durch Behandlung mit HCl u. einem Oxydationsmittel (H_2O_2, Br, $KMnO_4$) vorbereitet. Bestimmt man außerdem das von vornherein ionisiert vorhandene Fe, so gibt die Differenz beider Bestst. das kolloidal gebundene. Es werden die einzuhaltenden Vorsichtsmaßnahmen u. die Ausführung des Verf. bei Unters. von *Blut*, *Milch*, *Harn*, *Trinkwasser* genau angegeben. (Bull. de la soc. de chim. biol. **4.** 577—83. 1922. Brüssel, Univ.; Ber. ges. Physiol. **24.** 13. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

C. C. Palit und **N. R. Dhar**, *Eine neue Methode zur Erkennung von Kobalt und Nickel, auch bei gegenseitiger Anwesenheit.* Aus einer verd. Lsg. eines Co-Salzes fällt eine gesätt. Lsg. von $NaHCO_3$ einen schwach rötlichen Nd., der sich im Überschuß zu einer schwach rötlichen Lsg. wieder löst. Beim Zugeben von Bromwasser oder eines anderen Oxydationsmittels (H_2O_2, NaOCl, Cl-Wasser usw.) entsteht in der Kälte beim Schütteln eine apfelgrüne Färbung. 0,000025 g Co sind in 10 ccm Lsg. zu erkennen. — Aus wenigen ccm einer verd. Lsg. eines *Ni*-Salzes fällt $NaHCO_3$ einen schwachgrünen Nd., der sich nicht im Überschuß des Fällungsmittels löst. Bromwasser gibt beim Erwärmen einen blauschwarzen Nd., der sich als dünne Schicht auf der Innenseite des Reagensglases absetzt. In der Kälte tritt die blauschwarze Färbung nicht auf. 0,000020 g Ni sind in 10 ccm Lsg. zu erkennen. — Fügt man einige Tropfen Bromwasser zu einer mit gesätt. $NaHCO_3$-Lsg. versetzten Lsg. eines Co- + Ni-Salzes, so zeigt eine apfelgrüne Farbe beim Schütteln in der Kälte Co an. Beim Erwärmen entsteht eine blauschwarze Farbe, u. ein Farbstoff setzt sich an der inneren Wand ab. Die Rkk. sind auch bei großem Überschuß des einen Elementes deutlich. — $NaHCO_3$ fällt aus Co-Lsgg. $CoCO_3$, das sich im Überschuß zu einem Komplexsalz $Na_4Co(CO_3)_3$ — analog zu $Na_4Co(CN)_6$ — löst, das durch Bromwasser in das stabile Salz $Na_3Co(CO_3)_3$ übergeht. Andererseits kann Ni kein komplexes Nickelcarbonat bilden. Bromwasser hydrolysiert das entstandene Nickelcarbonat zu $Ni(OH)_2$, das sofort oxydiert wird. (Chem. News **128.** 293—94. Allahabad, Univ.) BEHRENDT.

E. Fritzmann, *L. Tschugajeffs Arbeiten über Komplexverbindungen des Platins und Palladiums mit organischen Sulfiden.* Vf. beginnt mit dieser Arbeit eine vollständige Herausgabe der hinterlassenen Schriften TSCHUGAJEFFS.

KNO_3	$3Na_2CO_3$ $1KNO_3$	Substanz $3Na_2CO_3 + 1KNO_3$	$7Na_2CO_3$ $1KNO_3$ für Monosulfide	Na_2CO_3
KNO_3	$2Na_2CO_3$ $1Na_2O_2$	Substanz $2Na_2CO_3 + 1Na_2O_2$	$5Na_2CO_3$ $1Na_2O_2$ für Disulfide	Na_2CO_3

Fig. 1.

Analyse. Zur Best. von S u. Cl ist die Cariusbest. wegen der Möglichkeit zur B. beständiger Pt-Verb. nicht geeignet. S wird in einem 40 cm langen, schwer schmelzbaren Rohr mit Soda u. Salpeter oder Na_2O_2 aufgeschlossen, Beschickung wie Fig. 1, Erhitzen von rechts nach links, Herauslösen der Schmelze mit HCl. Cl wird mit CaO aufgeschlossen. Die Glasröhren werden vorteilhaft durch solche von Reinnickel ersetzt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **134.** 277—82. Petersburg.) REI.

J. Seuthe, *Zur Bestimmung des Bors als Legierungsbestandteil.* Die in der Literatur bekannten gewichtsanalyt. Bestst. des *Bors* (Methode von BERZELIUS-STROHMEYER, abgeändert von THADDEEF, Methode von C. ASCHMANN) genügen nicht den Anforderungen an Zeitdauer u. Genauigkeit. Die maßanalyt. Methode nach JÖRGENSEN ist geeignet, wenn wie folgt verfahren wird: Auflösen von 1 g Stahl in 10 ccm HCl (1,19), Oxydation durch 10 ccm 3%ig. H_2O_2-Lsg., Auffüllen auf 500 ccm, Ausfällen des Eisens durch 25 ccm NaOH (ca. 20%) Abfiltrieren, Auspipettieren von 300 ccm Filtrat, Ansäuren mit HCl (1 : 5), 1/4 Stde. Kochen zur Vertreibung der Kohlensäure, Neutralisieren der überschüssigen HCl durch 5 ccm KJO_3 (5%ig.) u. KJ (5%ig.), Auflösen des ausgeschiedenen J durch tropfenweisen Zusatz von $Na_2S_2O_3$, Titrieren der Borsäure durch 1/10-n. NaOH unter mehrmaligem Zusatz von Mannit, bis rote Farbe nicht mehr verschwindet. Indicator ist Phenolphthalein. Titer der 1/10-n. NaOH = 0,00119/ccm. Ein Mehrverbrauch von NaOH, durch Reste von zurückbleibender CO_2 hervorgerufen, wird durch Blindverss. an borfreiem Stahl ermittelt u. beim eigentlichen Vers. in Abzug gebracht. (Mitt. a. d. Vers.-Anst. d. Dortmunder Union 1922. 22—25. Sep.) JUNGBLUTH.

Organische Substanzen.

Victor Boulez, *Veresterung durch Verdünnung in indifferentem Lösungsmittel.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 117 [1907].) Zu der l. c. angegebenen Methode, die gestattet, die *tertiären Terpenalkohole*, besonders *Linalool*, in verd. indifferentem Lösungsm. zu bestimmen, gibt Vf. eine Ergänzung, die schon früher in den Berichten des 7. internationalen Kongresses f. angewandte Chemie (London 1909) veröffentlicht worden ist: 1 g des zu untersuchenden Öls + 25 ccm m-Xylol + 40 g $(CH_3CO)_2O$ + 3 g Na-Acetat (geschmolzen) werden 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht; nach Erkalten gibt man 50 g dest. W. zu, erwärmt 1/2 Stde. auf dem Wasserbad, trennt das W. ab, wäscht die Xylollsg. einmal mit h. W., trocknet über Na_2SO_4. Nach Filtrieren werden 5 g des Filtrats genau neutralisiert, mit 25 ccm alkoh. NaOH verseift u. titriert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 419 bis 420.) HABERLAND.

F. Mach und R. Herrmann, *Bestimmung von Formaldehyd in Gegenwart von Aceton und Acetaldehyd, sowie von Formaldehyd und Aceton nebeneinander.* Infolge der Unzulänglichkeit der bisherigen Methoden zur Best. des *Formaldehyds* in Ggw. von mehr als 4% Aceton oder Acetaldehyd arbeiten Vff. eine modifizierte Jodmethode aus, die es ihnen ermöglicht, *Formaldehyd* u. *Aceton* mit ziemlich großer Genauigkeit zu trennen. Durch alkal. Jodlsg. wird Formaldehyd zu Ameisensäure oxydiert; Aceton liefert Jodoform, welch letzteres sich durch Wasserdampfdest. quantitativ übertreiben u. als AgJ bestimmen läßt, was durch besondere Verss. festgestellt wird. Mit steigendem Acetongehalt wachsen allerdings die Befunde an Formaldehyd über den wahren Wert (bei 64% Aceton um 2—3%), während der vorhandene Acetongehalt etwas zu niedrig gefunden wird; bis zu einer Beimengung von 35% Aceton unterscheidet sich der gefundene Wert von Formaldehyd nicht oder nur wenig vom berechneten. — Ebenso läßt sich der Formaldehydgehalt von Formalinen in Ggw. von *Äthylalkohol* bestimmen, sofern das Verhältnis Alkohol: Formaldehyd nicht größer ist als 2 : 1. In *Acetaldehyd* enthaltenden Formalinen läßt sich nur der Formaldehyd quantitativ bestimmen, Acetaldehyd kann nur annähernd geschätzt werden. Ferner kann Formaldehyd im Gemenge mit Acetaldehyd u. Aceton bestimmt werden, die beiden letzteren jedoch nicht. (Ztschr. f. anal. Ch. 63. 417—38. Augustenberg, Landw. Versuchsanstalt.) KIELHÖFER.

Isidor Greenwald und Joseph Gross, *Die Chemie der Jafféschen Kreatininreaktion. Ein rotes Tautomeres des Kreatininpikrats.* Obwohl die Jaffésche Rk. nur bei Ggw. beträchtlichen Überschusses von Pikrinsäure vollständig ist, scheint

nur 1 Mol davon für 1 Mol Kreatinin verbraucht zu werden. Säuert man die von FOLIN für die colorimetr. Best. des Kreatinins empfohlene Mischung nach 10 Min. an, so findet man Kreatinin u. Pikrinsäure unverändert. Nach mehr als 30 Min. langem Stehen der Mischung beginnt die Färbung zu schwinden u. kann die Pikrinsäure nicht mehr quantitativ wiedergewonnen werden. — Bei Ansäuern einer konz. Mischung von Kreatinin, überschüssigem Na-Pikrat u. geringem Überschuß von NaOH wurde ein roter Nd., nach Waschen u. Trocknen glänzendrotes Pulver, erhalten, das sich bei 139° in das gewöhnliche *Kreatininpikrat* verwandelte, also offenbar eine tautomere Form desselben ist. Die B. dieser Substanz scheint die rote Färbung bei der Jafféschen Rk. zu bedingen. — Eine Anzahl der Pikrinsäure konstitutionell mehr oder weniger verwandter Stoffe gab die Rk. nicht. Bei *Trinitrobenzol*, *Trinitrotoluol* u. *Trinitrobenzoesäure* wurde lediglich eine geringe Verstärkung der Farbe der alkal. Lsgg. festgestellt. (Journ. Biol. Chem. **59**. 601—12. New York, ROOSEVELT Hosp.) SPIEGEL.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Emil J. Baumann, *Über die Bestimmung von organischem Phosphor.* (Journ. Biol. Chem. **59**. 667—74. New York, MONTEFIORE Hosp. — C. **1924**. I. 1836.) SP.

J. Lelièvre und **Y. Ménager**, *Gleichzeitige Bestimmung des mineralischen und organischen Jods in den Algen.* Die bisher angegebenen Methoden (vgl. FREUNDLER, C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 515; C. **1924**. I. 1938) gewähren keine genügende Sicherheit gegen Verluste an J durch Verflüchtigung oder unvollkommene Zerstörung des Gewebes. Vf. verbrennt die Algen im Rohr unter Durchleiten eines O_2-Stromes in Ggw. von Silberblech, das das freigewordene J bindet. Die Verbrennungsgase werden aufgefangen u. besonders analysiert. Die Best. des J in der Asche erfolgt nach den früher beschriebenen Methoden. Das AgJ wird elektrolyt. oxydiert, das J dann in Form von HJO_3 oder als Jodid bestimmt. — Bei Unters. von im Februar u. März gesammelten Proben von *Laminaria flexicaulis* fanden sich am Ag-Blech höchstens 2% des insgesamt vorhandenen J, wahrscheinlich durch geringe Dissoziation des in der Asche vorhandenen Jodids. Es wird daraus geschlossen, daß die Pflanze in dieser Zeit keine flüchtige organ. J-Verb. enthält. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1315—16.) SPIEGEL.

Kumar Yamakami, *Vergleichende Studien der Methoden zur Bestimmung des Alkohols im Blute mit Beziehung auf eine Modifikation der Nicloux'schen Methode.* Das Verf. von BENEDICT u. NORRIS gestattet nur Mengen von $>$ 0,01% A. zu bestimmen. Die Reagentien sind wenig haltbar, die Technik kompliziert. Das Verf. von COTTE ist auch bei niedrigen Konzz. sehr brauchbar, wenn die Chromatlsg. im richtigen Verhältnis (1 : 4) zur Lsg. von A. verwendet wird. Am einfachsten u. vollkommen zuverlässig ist das Verf. von NICLOUX, das aber unter mangelnder Schärfe des Endpunktes, wahrscheinlich infolge Verdampfens von Aldehyd während der Oxydation, leidet u. vom Vf. deshalb in Anlehnung an COTTE folgendermaßen modifiziert wird: Ermittelung der ungefähr erforderlichen Menge $K_2Cr_2O_7$-Lsg. in Vorvers., dann in 3 kleine Erlenmeyerkolben je 5 ccm der A. enthaltenden Lsg., die obige Menge $K_2Cr_2O_7$-Lsg. u. noch 1, 2 u. 3 Tropfen mehr gegeben, 5 ccm konz. H_2SO_4 an Wand des Gefäßes in die Fl. laufen lassen, zustopfen, umschütteln, 1—1½ Stde. in Wasserbad von 70—80° halten. Die erste Mischung, in der grüner Ton auftritt, wird als Endpunkt genommen. Bei Lsg. von 19 g $K_2Cr_2O_7$ in 1 l gibt die Zahl der verbrauchten ccm unmittelbar den Gehalt an A. in ‰. (Tôhoku Journ. of exp. med. **4**. 275—86. 1923. Sendai, Tôhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. **24**. 106—7. 1924. Ref. SCHMITZ) SPIEGEL.

Reinhold Kleitsman, *Über die Bestimmung des Blutzuckers mit verschiedenen Methoden.* Vergleichende Verss. zur Best. des Blutzuckers nach den Methoden von

BANG u. FOLIN. Beide ergaben mit Fehlergrenzen bis zu 10% im allgemeinen gut übereinstimmende Resultate. Vollblut u. Serum verhielten sich gleich, so daß für klin. Zwecke sowohl Blut wie Serum verwendet werden können. (Dtsch. med. Wchschr. **50.** 576. Berlin, Krankenh. a. Urban.) FRANK.

A. v. Szent-Györgyi und Tyuzi Tominaga, *Die quantitative Bestimmung der freien Blutfettsäuren.* Das frisch defibrinierte Blut wird direkt in Aceton eingegossen u. so entwässert; das Aceton ist mit etwas $BaCl_2$-Essigsäuremischung versetzt, um das Hämoglobin so zu verändern, daß bei der nachfolgenden Extraktion mit A. kaum Hämatin abgegeben wird. Es wird dann mit absol. A. in einem abgeänderten Soxhletschen App. extrahiert; nach Abscheidung der Hämatinreste mit A. werden die Extrakte mit PAe. ausgeschüttelt, durch Fraktionierung mit Aceton der acetonunl. Teil (hauptsächlich Phosphatide) ausgeschaltet. Die Fettsäuren werden mittels PAe.-Lsg. des C_2H_5ONa in ihre Na-Seifen übergeführt, dann der größte Teil der in PAe. l. Fraktion, hauptsächlich Cholesterin, Neutralfett, Cholesterinester, entfernt, die Fettsäuren aus ihren Seifen mittels HCOOH freigemacht u. aus PAe. in Form ihrer Na-Salze gefällt, mit PAe. gewaschen, die Säuren wieder mit HCOOH isoliert, nochmals mit Aceton fraktioniert, getrocknet, gewogen. — Es können so die freien Fettsäuren von 10 ccm Blut mit einem Fehler von 0,0002 g gravimetr. bestimmt werden. Bei dem n. Gehalt des Menschenblutes von 0,0002 ccm im ccm beträgt der Fehler somit 10%. (Biochem. Ztschr. **146.** 226—38.) WOLFF.

A. v. Szent-Györgyi, *Der Nachweis der mehrfach ungesättigten freien hohen Fettsäuren im Blute.* Man isoliert zunächst die Fettsäuren in reinem Zustande (vgl. vorst. Ref.) u. sucht dann die mehrfach ungesätt. unter diesen isolierten Fettsäuren durch Br-Addition nachzuweisen. Wegen der relativ hohen Oxydabilität der ungesätt. Fettsäuren ergeben sich einige Abweichungen vom vorstehend geschilderten Verf. Nach Isolierung der Fettsäuren löst man in Eis in A., setzt Br hinzu u. wägt den entstehenden Nd. oder schätzt ihn auch nur. Da dieser Br-Nd. auch in h. Bzl. nur teilweise l. ist, handelt es sich bei diesen — normal überhaupt im Blut nicht nachweisbar vorkommenden — patholog. höher ungesätt. Fettsäuren hauptsächlich um solche mit 3 oder 4 doppelten Bindungen, die also der im Aufbau der Phosphatide beteiligten Linolen- u. Arachidinsäure entsprechen. Die Methode ist nicht streng quantitativ. (Biochem. Ztschr. **146.** 239—44. Groningen, Univ.) WF.

L. Ambard, *Bestimmung des Harnstoffs mit Natriumhypobromit. Ein Mikroureometer für die Bestimmung des Harnstoffs im Blute.* Erörterung der Fehlerquellen bei dieser Art der Best. Genauere Beschreibung des an anderem Orte (vgl. AMBARD u. SCHMID, C. r. d. l'Acad. des sciences **87.** 1374; C. **1923.** II. 1100) erwähnten App., seiner Anwendung u. der damit gemachten Erfahrungen (Abweichungen von der Theorie bis 3%). (Presse méd. **31.** 753—55. 1923; Ber. ges. Physiol. **24.** 17. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

W. Mestrezat, *Die Löslichkeit des Calciumoxalats in Wasser in ihren Beziehungen zu den Mikromethoden der Bestimmung des Calciums im Blute und in den Körperflüssigkeiten.* Bei diesen Beststs. handelt es sich in der Regel um Ndd. von Ca-Oxalat mit 0,2—1,5 mg CaO. Dabei ist die Löslichkeit des Salzes in W. (bei 24° 0,00344 g, bei 95° 0,00602 g im Liter) nicht zu vernachlässigen. Waschungen, die das NH_4-Oxalat ausreichend entfernen, beseitgen schon unter diesen Umständen ins Gewicht fallende Mengen des Ca-Salzes. Es müßten die erhaltenen Werte je nach dem Wesen der benutzten Methode einen Korrekturwert erhalten. (Bull. de la soc. de chim. biol. **5.** 263—65. 1923; Ber. ges. Physiol. **24.** 103. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Robert Schwarz und Ernst August Grünewald, *Über eine neue kolloidchemische Liquorreaktion.* Vff. benutzten als Reagens das von der Fa. BOEHRINGER u. SÖHNE, Mannheim, hergestellte SiO_2-Sol *Siliquid.* Werden 10 Tropfen Siliquid

zu 1 ccm n. Liquor gegeben, so tritt weder in der Kälte noch beim Aufkochen eine Veränderung ein. Beim krankhaft veränderten Liquor, wie bei Tabes, Paralyse, erscheint in der Kälte eine Trübung, beim Erhitzen eine Ausfällung. Am ersten erscheint die Trübung oder Ausflockung bei Paralyse, dann folgt Lues cerebri u. dann Tabes. (Klin. Wchschr. 3. 1026—27. Freiburg i. B., Univ.) FRANK.

W. Mestrezat und M. Janet, *Die Bildung des Glucoheptonsäurenitrils in zuckerhaltigen, mit Cyanid versetzten Harnen als Fehlerquelle bei der Bestimmung des Ammoniaks. Geltung der Schafferschen Methode mit Natriumcarbonat.* Die von Vff. (Bull. de la soc. de chim. biol. 4. 154; C. 1923. IV. 190) empfohlene Modifikation der Schloesingschen Methode durch Zusatz von $Hg(CN)_2$ liefert bei glucosehaltigem Harn zu hohe Werte, da Glucose, $Ca(OH)_2$ u. $Hg(CN)_2$ infolge B. von Nitril (KILIANI) u. dessen leichter Spaltbarkeit zu NH_4-Glucoheptonat ebenfalls NH_3 liefern. Man muß daher bei solchen Harnen die Benutzung von $Hg(CN)_2$ durch 15 Min. lange Säuerung (PHILIBERT) ersetzen oder statt Kalkmilch 0,5 g Na_2CO_3 verwenden. Dieses, in synthet. Gemischen Fehler von 0,2 ccm $^1/_{10}$-n. Säure, im Harn noch geringere gebend, ist zur Best. des NH_3 ausgezeichnet verwendbar, doch muß dann die Dauer der Best. auf 5 Tage verlängert werden. Harnsäure, Kreatinin, Pepton werden noch weniger als durch $Ca(OH)_2$ angegriffen. — Die biolog. Bedeutung der B. u. Spaltung von Nitrilen aus Aldehydzuckern wird erörtert. (Bull. de la soc. de chim. biol. 5. 464—68. 1923; Ber. ges. Physiol. 24. 114. 1924. Ref. SCHMITZ.) SP.

H. Behrendt, *Über die Einwirkung von Bicarbonat und sekundärem Phosphat auf die Dissoziation des Calciums.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 144. 72; C. 1924. I. 1555.) Es wird nach BRINKMAN u. VAN DAM das Ionenprod. $[Ca^{++}]\cdot[^{\cdot}OOC\cdot COO^{\cdot}]$ gemessen u. der Wert von 0,056—0,057 bestätigt. Nach dem entsprechenden Verf. mit Zufügung des Bicarbonations zu einer Kalklsg. von bekanntem Gehalt u. bei bekannter $[H^{\cdot}]$ wird der Quotient $[Ca^{++}]\cdot[HCO_3^{\cdot}]/[H^{+}] = 367{,}8$ gefunden u. damit der von RONA u. TAKAHASHI (Biochem. Ztschr. 49. 370; C. 1913. I. 1777) chem.-analyt. ermittelte Wert bestätigt. Die Anwendung des gleichen Prinzips ergibt für $[Ca^{++}]\cdot[HPO_4'']/[H^{\cdot}]$ den Wert 11,19. Die Berücksichtigung der Phosphationen in einer bicarbonathaltigen Ca-Lsg. führt unter Anwendung der oben ermittelten Quotienten zur Gleichung: $[Ca^{\cdot\cdot}] = 61{,}68\cdot[H^{\cdot}]/\sqrt{[HCO_3^{\cdot}]\cdot[HPO_4'']}$. (Biochem. Ztschr. 146. 318—22. Marburg, Kinderklin.) WOLFF.

I. Newton Kugelmaß und A. T. Shohl, *Die Bestimmung der Gleichgewichte von Calcium, Wasserstoff, Carbonat, Bicarbonat, primärem, sekundärem und tertiärem Phosphat.* Die experimentell ermittelten Konstanten werden angegeben. (Journ. Biol. Chem. 58. 649—66. YALE Univ.) MÜLLER.

F. Gerlach, *Einseitige Carbolfuchsin-Methylenblaufärbung. Ihre Verwendbarkeit für diagnostische Zwecke, speziell für den Nachweis der Negrischen Körperchen.* Stammlsgg.: I. Carbolfuchsin aus 100 ccm dest. W., 5 ccm Acid. carbol. liquefact. (Schütteln!), 10 ccm gesätt. alkoh. Lsg. von GRÜBLERS „Fuchsin f. Bac." II. Basisches Methylenblau aus 30 ccm gesätt. alkoh. Lsg. von „Methylenblau medicinale purum (Höchst)" oder Grüblers „Methylenblau KOCH f. Bac.", 100 ccm dest. W., 1 ccm 1%ig. KOH-Lsg. — Zur Färbung dient Mischung von 50 ccm dest. W., 3 ccm I u. 6 ccm II nach Fixieren der lufttrockenen Ausstrich- oder Abklatschpräparate in CH_3OH oder absol. A. u. Abspülen unter Wasserstrahl unter mehrmaligem Erhitzen mit neuer Fl. bis zur B. von Dampf. Die Ganglienzellen sind dann blau, die Negrischen Körperchen rot. — Das Verf. kann auch zum Nachweis der „*Staupekörnchen*" bei kranken Hunden dienen, wobei auch vorhandene Bakterien besonders gut gefärbt u. vortrefflich differenziert erscheinen, ferner ganz allgemein zur Färbung verschiedenster Arten von Mikroorganismen in Ausstrichpräparaten, besonders von Bakterien der *hämorrhag. Septi-*

kämie, Bangschen *Abortusbacillen*, *Eiterstreptokokken*, *Rauschbrandbacillen*, überhaupt anaeroben Sporenbildnern, *Geflügelspirochäten* u. *Trypanosomen* (Ratte). Für diese Unterss. genügt auch Fixierung der Präparate über der Flamme. Die Bakterien erscheinen blau, die Umgebung rot bis blauviolett. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **91**. 552—54. Mödling b. Wien, Staatl. Tierimpfstoffgewinnungsanst.) SP.

A. V. Knack, *Beitrag zum Alkoholnachweis an der Leiche.* Das der Schädelhöhle entnommene u. evtl. rasch sezierte Gehirn wird in ein zylindr. geformtes, etwa dem Sagittaldurchmesser des Gehirns entsprechendes Gefäß mit eingeschliffenem Deckel gelegt, das Gefäß verschlossen u. nach 5—10 Min. wieder geöffnet. Man beobachtet dann bei Ggw. auch nur geringer Mengen von A. den deutlichen spirituösen Geruch. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin **3**. 557—58. Hamburg.) BORINSKI.

Oskar Acklin, *Über die Bestimmung der p_H-Werte in der bakteriologischen Technik.* Vf. gibt eine genaue, auf eigene Erfahrungen begründete Anleitung zur Ausführung der Best. nach der Sörensen-Clarkschen Methode: Herst. der Stammlsgg., der Puffergemische, der Indicatorlsgg., Art der colorimetr. Vergleichung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **91**. 538—52. Zürich, Techn. Hochsch.) SP.

Pneumercator Company, New York, *Vorrichtung zur Bestimmung des spezifischen Gewichts von Flüssigkeiten*, bestehend aus mehreren in die Fl. verschieden tief eintauchenden, unten offenen Rohren, deren obere Enden unter Zwischenfügung eines gemeinsamen Ventils oder mehrerer besonderer Ventile mit einer Hg oder eine andere Fl. enthaltenden Kammer verbunden sind, u. von letzterer aus ein mit Einteilungen versehenes Rohr ausgeht, das mit einer Skala zusammenarbeitet, um den Druckunterschied der verschiedenen Flüssigkeitssäulen festzustellen, dad. gek., daß die die Manometerfl. enthaltende Kammer unter der Wrkg. einer Luftpumpe steht. (**D. R. P. 395063** Kl. 421 vom 15/5. 1921, ausg. 14/5. 1924. A. Prior. 17/6. 1919, Chil. Prior. 5/7. 1920.) KÜHLING.

Otto Preiß, Bad Elgersburg, Thür., *Bestimmung des Heizwertes von flüssigen und gasförmigen Brennstoffen* unter Verwendung zweier Fll., von denen die eine als Wärmeübertragungsmittel dient u. ständig auf konstanter Temp. erhalten wird, während die andere abwechselnd verdampft u. kondensiert wird, wobei an Hand eines Wasserstandsglases der während des Versuches im Kondensator erzielte höchste u. niedrigste Flüssigkeitsstand abzulesen ist, dad. gek., daß die Verdampfung der zweiten Fl. durch Verbrennung des auf seinen Heizwert zu untersuchenden Gases oder fl. Brennstoffes erzielt u. der Heizwert an Hand der verdampften Flüssigkeitsmenge sowie der Erzeugungswärme dieser Flüssigkeitsmenge u. der zur Verdampfung notwendigen Gas- usw. -menge ermittelt wird, indem die zu verdampfende Fl. in einem Schwimmer verdampft wird, welcher in der als Wärmeübertragungsmittel dienenden Fl. schwimmt u. durch das Gewicht der Fl., die während des Versuchs in sein Inneres fließt, zum Untergehen gezwungen wird, während durch Verdampfung der Fl. er wieder entlastet wird u. nach oben steigt. — Es kann nach mehrstündigem oder -tägigem Betrieb der durchschnittliche Heizwert des Brennstoffes bestimmt werden. (**D. R. P. 394332** Kl. 42i vom 2/3. 1923, ausg. 17/4. 1924.) KÜHLING.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

K. Würth, *Apparat zur fraktionierten Destillation im Vakuum.* Im Anschluß an den Vortrag von JANTZEN (Ztschr. f. angew. Ch. **36**. 592 [1923]) beschreibt Vf. seine App. (vgl. WÜRTH, Unters. eines Ölgasteers, Diss. 1903; SCHULTZ u. WÜRTH,

Journ. f. Gasbeleuchtung **1905**. 125; C. **1905**. I. 1443). (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 226—27. Schlebusch.) Jung.

Frank H. Hill, *Wie Schweißen in der Herstellung von Aluminiumdestillierapparaten angewendet wird.* (Chem. Metallurg. Engineering **29**. 921—22. 1923.) Sachs.

K. Haerting, *Neuartige kontinuierliche Verdichtung.* Kurze Schilderung der Wirkungsweise eines von der „Agmadi" (Berlin W. 10) konstruierten *Preßapp.*, bei dem das Preßgut von mehreren Stampfern ununterbrochen bearbeitet wird, während es sich dauernd darunter bewegt; die Teilchen werden bei völlig ungehinderter Entweichung der Luft hierdurch so verfilzt, daß der entstandene Formkörper später keine Ausdehnungsneigung oder Luftrisse zeigt. Mauersteine aus Beton oder Schlackenbeton lassen sich mit der neuen Anlage gut herstellen. (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 321—22. Berlin.) Haberland.

R. T. Haslam, W. P. Ryan und **H. C. Weber**, *Einige Faktoren, die die Wirkung der Absorptionsapparate beeinflussen.* Vff. schlagen die Unters. nach den Methoden vor, wie sie auf dem ähnlichen verwandten Gebiete des Wärmeflusses erfolgreich angewandt werden. Die Wrkg. der 2 Widerstände, der „Gashaut" u. der „Flüssigkeitshaut", wird bei der Unters. der Wrkg. der Gasgeschwindigkeit oder der SO_2-Absorption durch W. gezeigt. Der Widerstand der Gashaut scheint umgekehrt proportional der 0,8 Potenz der Gasgeschwindigkeit zu sein. Der Widerstand der Flüssigkeitshaut ist scheinbar hiervon unabhängig. Der Absorptionskoeffizient steigt zuerst schnell mit wachsender Gasgeschwindigkeit an, um dann entsprechend dem gleichmäßigen Widerstand der Flüssigkeitshaut nur allmählich zu steigen. Die Gleichungen, die die Beziehungen zwischen der Absorption u. der Gasgeschwindigkeit angeben, sind aufgeführt. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1105 bis 1108. 1923. Massachusetts Inst. of Technology, Cambridge [Mass.].) Wilke.

E. C. Williams, *Kieselsäure-Gel als technisches Adsorptionsmittel.* Beim Trocknen von gefälltem, kolloidalem SiO_2 nimmt mit dem H_2O-Gehalt (von 122 bis 1,7 Mol./MolSiO_2) des Vol. (29—0,75) ab u. die D. (1,00—1,58) läßt sich aus der Zus. berechnen. Bei weiterer Trocknung (1,00—0,30 H_2O) bleibt das Vol. konstant (0,73), D. fällt von 1,4—1,17, indem das W. allmählich durch Luftbläschen (Größenordnung der Poren 10 $\mu\mu$) ersetzt wird; das bis dahin klare Prod. wird kreidig, schließlich wieder glasklar. Dies ist der Zustand, in dem es für Adsorption von Gasen, Dämpfen (Bzl.-KW-stoffe der Koksgase), zur Raffination von Petrolölen etc. dient. Die Oberfläche ist etwa 10^7 von der scheinbaren. Neben einer reinen Oberflächenwrkg. chem. oder polarer Natur, abhängig von der Anziehung zwischen Adsorbens u. Adsorbendum, also von der Mol.-Struktur beider, wirkt die Oberflächenspannung durch Aufsaugung in die Capillarporen. Solange der Partialdruck des Adsorbendums in dem das Gel durchstreichenden Gase größer ist als der Verdampfungsdruck aus den Poren, findet Kondensation statt u. solange ist diese eine Funktion von Partialdruck u. Temp. Ist das Verhältnis der beiden Drucke = 1, so nimmt das Absorbens ebensoviel des Dampfes in fl. Form auf, als es beim Eintauchen in die Fl. aufnehmen würde, die Hohlräume werden ausgefüllt. Das aufgenommene Volumen ist dann also unabhängig von Temp. u. Natur des Adsorbendums. — Das Kohlengas enthält Beimengungen, die die Poren mechan. verstopfen oder sonstwie die Adsorption beeinträchtigen. Techn. Adsorbens muß also eine so hohe oxydierende Erhitzung vertragen, daß man alle diese Verunreinigungen verbrennen kann. Darin ist das SiO_2-Gel dem $Fe(OH)_3$ u. auch der akt. Kohle, obwohl diese stärker adsorbiert, überlegen, es kann ohne Schaden auf 600° erwärmt werden.

Für die Verss. benutzte Vf. nach dem Verf. von Mc Gavack jr. u. Patrick (Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. 951; C. **1920**. III. 789) hergestelltes Gel. Getrocknete Luft (100 cm³/min) wurde im 3-Kugelrohr mit Bzl. gesätt. (9,5%), durch ein mit 12 g Gel beschicktes U-Rohr bei Zimmertemp. geleitet, darauf durch weitere

Kontrollrohre mit Gel; von Zeit zu Zeit Wägung des 3-Kugelrohres u. der U-Rohre. Kurven u. Tabellen zeigen, daß während der ersten 3 Stdn. sämtliches Bzl. von Rohr 1 festgehalten wird, bis dieses 40% des Gelgewichtes enthält; dann nimmt die Adsorption schnell ab, bis sie bei 55,4% Bzl. aufhört. Mehrfaches mehrstd. Erwärmen auf 600° ändert an der Adsorptionsstärke nichts. Wasser wird zu 60% des Gelgewichtes, Naphthalin zu 70% aufgenommen, entsprechend den DD., also in gleichem Vol., wenn die sie mitführende Luft an ihnen gesätt. ist. Ist das nicht der Fall, so wird die maximale Aufnahmefähigkeit des Gels verringert (Tabelle im Original). 100 Gel nehmen danach im Maximum z. B. 40 g (29,7 mm Hg), u. 13,65 g (6,4 mm Hg) aus 3,9 bezw. 0,84% an Bzl. reichem Gas auf. Die Adsorption in der zweiten Röhre setzt erst ein, wenn die erste 40 bezw. 13,65 g enthält. Analog verläuft die Adsorption bei allen einheitlichen Adsorbentien, nur die Zahlen sind andere. — Mischungen, z. B. 0,86% Bzl. u. 1,85% W., Partialdrucke 6,5 u. 14,2 mm (W. also nicht ganz gesätt.) wurden durch ein Gelrohr mit 3,7 g Gel, dann durch $CaCl_2$, schließlich durch mehrere Gelrohre zwecks Kontrolle geleitet. Rohr 1 nahm zuerst schneller Bzl. auf als bei Abwesenheit von W., bis etwa 8%, dann stieg der Gehalt aber nicht auf 13½%, sondern nahm ab, schließlich auf Null, während das W. dauernd zunahm. Das Bzl. wird also vom W. wieder ausgewaschen, so daß die Kontrollrohre während gewisser Zeit mehr an Bzl. zunehmen, als überhaupt zugeführt wurde. Die auf der Oberfläche gebildete W.-Haut hindert die Bzl.-Aufnahme.

Kohlengas wurde durch 6 Rohre mit je 12 g Gel solange geleitet, bis Bzl. am Ende erschien. Es enthielt leichte KW-stoffe (0,185 mm Hg), Bzl. (5,880 mm), Toluol (1,158), Xylol (0,528), Naphthalin (0,019), W. (12,78). Um 10 g Gel mit 7 g Naphthalin zu sättigen, müßte man 32000 Liter hindurchleiten; aber schon mit 50 Liter ist es in bezug auf Bzl. gesättigt, was bei dem Druck von 5,9 mm bei 14% Aufnahme eingetreten ist; damit sind aber erst 0,011 g Naphthalin hindurchgegangen. Zur Aufklärung wurden die in den 6 Rohren adsorbierten KW-stoffe analysiert. Rohr 1 enthielt 25% C_6H_6 u. 75% C_7H_8, Rohr 2 65,5 u. 34,5%, die andern 4 Rohre 100% Bzl, das W. befand sich in den ersten beiden; es hat also eine fraktionierte Adsorption stattgefunden. Vf. verfolgt diesen Fund durch Verss. in größerem Maßstabe. Alle höher als Bzl. sd. KW-stoffe werden quantitativ gewonnen, wenn man abbricht, sowie das letzte Rohr den dem Partialdruck des Bzl. entspr. Sättigungsgrad an Bzl. erreicht hat. Die niedriger sd. KW-stoffe sowie CS_2 sind mit so kleinem Partialdruck vertreten u. ihr Sättigungsgrad liegt dementsprechend so tief, daß sie in nicht nennenswerter Menge festgehalten werden, so daß die Adsorption brauchbaren Motorsprit u. diesen quantitativ aus dem Kohlegas zu gewinnen gestattet. Bricht man dort ab, wo die Bzl.-Aufnahme ihr Maximum erreicht, d. i. bei obiger Zus. des Gases nachdem 273 Liter durch 100 g Gel gegangen sind, so ist die Zus. des gewonnenen Prod. 77½% Bzl., 18½% Toluol, 4% Xylol; bei zu langem Durchleiten verschiebt sie sich zugunsten der beiden letzteren. Die Hauptvorteile der Geladsorption gegenüber dem Auswaschen mit Öl sind: Vollständigere Ausbeute u. raschere Adsorption der brauchbaren KW-stoffe, frei von leichten KW-stoffen, auch von den aus dem Öl herausdestillierten Creosotölen, chem. Nachraffination (besonders die Behandlung mit H_2SO_4) unnötig, wodurch 5—10% Verlust vermieden wird, Vermeidung des für die Motore schädlichen sauren Schlammes, völlige Entfernung des Naphthalins (wichtig für Gasfabriken). Mit einer kleinen Anlage kann man letzteres vollkommen abscheiden, ohne dem Gas Bzl. zu entziehen.

Vf. beschreibt eine industrielle Anlage. Das Gas wird durch 3 turmartige Absorber geleitet, ihm entgegen das Gel mittels Wirbelventilatoren geführt, nach dem Gegenstromprinzip. Das gesätt. Gel gelangt in einen ersten Aktivator, wo mit

300—350° die KW-stoffe herausdest. werden, dann in einen zweiten, wo der Rest bei 550—600° verbrannt wird, worauf das Gel wieder an den Eingang zurückkehrt. Ausbeute 95—97%. Vf. vergleicht die Zahlen über Ausbeute, Kosten, Güte des Prod. u. Brauchbarkeit für den Motorantrieb mit dem Ölwaschprod. u. bringt Abbildungen der Anlagen. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 97—112; Joint Research Committ. Nation. Benzole Assoc. u. Univ. Leeds.) DANNEEL.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Martin Müller-Cunradi**, Ludwigshafen, *Verfahren zur selbsttätigen Einstellung bestimmter Strömungsgeschwindigkeiten*, 1. dad. gek., daß ein in die Leitung des strömenden Stoffes (Gas, Dampf oder Fl.) eingeschalteter Strömungsmesser bei dem Erreichen eines bestimmten, oberen Grenzwertes eine Verminderung, bei dem Erreichen eines bestimmten unteren Grenzwertes eine Verstärkung der Strömungsgeschwindigkeit veranlaßt. (D. R. P. 396035 Kl. 12g vom 27/3. 1923, ausg. 26/5. 1924.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Fritz Sander**, Griesheim a. M., und **Hans Prillwitz**, Frankfurt a. M.), *Mischen von Flüssigkeiten und Behandlung von Suspensionen und Emulsionen* nach D. R. P. 387761, 1. dahin abgeändert, daß die zu mischenden Fll. unter hydrostat. oder Atmosphärendruck durch Düsen dem Schleuderrad zugeführt werden, während der größte Teil der in das Gehäuse des Mischapp. eintretenden Fl. aus dem Gehäuse ständig wieder entfernt wird. — 2. dad. gek., daß die Entfernung der Fl. mit Hilfe einer Saugpumpe erfolgt, die dem Gehäuse die Fl. am äußeren Umfang entnimmt. — 3. dad. gek., daß die Entleerung des Gehäuses nach Ablauf der vom Schleuderrad in einen tangential angeordneten Auslauf beförderten Fll. erfolgt. (D. R. P. 392047 Kl. 12e vom 17/6. 1923, ausg. 17/5. 1924. Zus. zu D. R. P. 387781; C. 1924. I. 1073.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a. M. (Erfinder: **Fritz Sander**, Griesheim a. M.), *Turbinenähnliche Mischvorrichtung* für Fll. untereinander oder mit Gasen nach D. R. P. 387066, dad. gek., daß die in das Düsensegment zurückzuführende Fl. die Mischvorr. durch ein radial oder unter einem beliebigen Winkel am Gehäuse angebrachtes Abflußrohr verläßt. (D. R. P. 395141 Kl. 12e vom 3/3. 1923, ausg. 15/5. 1924. Zus. zu D. R. P. 387066; C. 1924. I. 816.) KAUSCH.

Werner Esch, Hamburg, *Trommel zum Auslaugen und darauf folgenden Ausschleudern körniger, leicht zusammenbackender Stoffe.* (D. R. P. 395416 Kl. 12c vom 28/8. 1921, ausg. 20/5. 1924. — C. 1923 IV. 87.) KAUSCH.

Plauson's Forschungsinstitut G. m. b. H., Hamburg, *Kontinuierlich arbeitende Filterpresse mit einem durch volle Zwischenringe unterbrochenen Filterringstapel*, dad. gek., daß der die Preßschnecke umgebende Filterringstapel in bestimmten Zonen von einem oder mehreren hohlen Zwischenringen unterteilt ist, durch welche Waschfl. in den Filterkuchen gepreßt wird. (D. R. P. 395637 Kl. 12d vom 25/5. 1921, ausg. 15/5. 1924.) KAUSCH.

R. Gärtner, Hamburg, *Betrieb von Autoklaven*, die mit einer eine Pumpe enthaltenden Umlaufleitung versehen sind, 1. dad. gek., daß die sich über der Oberfläche des Autoklaveninhaltes bildenden, gegebenenfalls mit Luft gemischten Dämpfe von der Pumpe abgesaugt u. nach Kondensation dem Inhalt des Autoklaven durch ein bis auf dessen Boden reichendes Rohr o. dgl. wieder zugeführt werden. — 2. dad. gek., daß dem die Umlaufleitung durchströmenden Kondensat Reagenzien zugeführt werden, die Nebenrkk. innerhalb des Autoklaven verhindern. (D. R. P. 395508 Kl. 12g vom 19/11. 1921, ausg. 19/5. 1924.) KAUSCH.

Tellus Akt.-Ges. für Bergbau und Hüttenindustrie, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Carl Paul Debuch**, Frankfurt a. M.), *Einrichtung zum Reinigen von Gasen mittels körnigen Filtermaterials*, welches zwischen äußeren, zweckmäßig jalousie-

förmig aufgebauten Begrenzungswänden herabgleiten kann, 1. dad. gek., daß auch innerhalb der Filtermaterialschicht in Jalousieform aufgebaute Tragflächen angeordnet sind. — 2. dad. gek., daß zwecks Erzielung einwandfreier Filtermaterialwanderung die einander zugekehrten Begrenzungskanten der in benachbarten senkrechten Reifen angeordneten Tragflächen jeweils in einer senkrechten Ebene liegen. (D. R. P. 381500 Kl. 12e vom 14/4. 1921, ausg. 23/5. 1924.) KAUSCH.

Metallbank und Metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Elektrische Gasreinigungsanlage mit Rohrelektroden* nach D. R P. 390386, 1. dad. gek., daß mehrere Rohrelektroden mit bezug auf eine gemeinsame Abstreifervorr. derart angeordnet sind, daß sie nacheinander in den Bereich dieser Abstreifervorr. gebracht werden können. — 2. dad. gek., daß die Rohrelektroden im Kreise um eine gemeinsame Mittelachse angeordnet sind u. die Abstreifervorr. in diesem Elektrodenkreis liegt. — 3. dad. gek., daß die Rohrelektroden in endloser Bahn um die Mittelachse relativ zu der Abstreifervorr. absatzweise kreisen. — Weitere 5 Ansprüche betreffen Ausführungsformen der Anlage. (D. R. P. 395091 Kl. 12e vom 27/3. 1921, ausg. 14/5. 1924. Zus. zu D. R. P. 390386; C. 1924. I. 1845.) KA.

Paul Kirchhoff, Hannover, *Elektrische Entstaubungsanlage mit schrägliegender Niederschlagskammer*, dad. gek., daß zwecks trockener Abführung des Staubes der als Niederschlagsfläche dienende Kammerboden derart schräg gelagert ist, daß der niedergeschlagene Staub auf ihm abrutschen kann, wobei entweder der ganze Kammerboden als Staubrinne ausgebildet oder durch Spalte u. Ableitungen nach einzelnen Taschen unterteilt sein kann. (D. R P. 395269 Kl. 12e vom 20/9. 1921, ausg. 8/5. 1924.) KAUSCH.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Max Nuß**, Höchst a. M.), *Trennen von Gas- und Dampfgemischen durch Absorption mittels aktiver Kohle.* (D. R. P. 396212 Kl. 12e vom 21/3. 1922, ausg. 28/5. 1924. — C. 1924. I. 2621 [A. P. 1481221].) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Kristiania, *Krystallisation in Bewegung* mittels eines umlaufenden, geneigt gelagerten rohrförmigen Behälters, dad. gek., daß man am vollkommen offen gehaltenen unteren Ende des Behälters die erzeugte Krystallmasse ununterbrochen austreten läßt, während man am oberen Behälterende die h. Lsg. ebenfalls ununterbrochen zuführt, wobei in an sich bekannter Weise der Krystallisationsbehälter von außen gekühlt u. die Krystallmasse erforderlichenfalls durch stillstehende Schieber von der Behälterwandung abgelöst wird. (D. R. P. 395417 Kl. 12c vom 14/6. 1919, ausg. 17/5. 1924. N. Prior. 17/9. 1914.) KAUSCH.

Arnold Irinyi, Hamburg, *Destillationsblase* mit innerem Flammrohr, 1. dad. gek., daß das Flammrohr durch eine mittlere horizontale Zunge in zwei Züge geteilt ist. — 2. dad. gek., daß das Flammrohr mit Rippen auf der flüssigkeitbespülten Seite versehen ist. (D. R. P. 395415 Kl. 12a vom 30/11. 1920, ausg. 13/5. 1924.) KAUSCH.

Chemische Fabriken Worms Akt.-Ges., Worms a. Rh., *Beheizung von liegenden, mit U-förmigen Flammrohren versehenen Kesseln zur Destillation hochsiedender Produkte.* (D. R. P. 396018 Kl. 12a vom 7/8. 1917, ausg. 24/5. 1924. — C. 1922. II. 766.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Gustav Wietzel**, Ludwigshafen), *Austreiben ad- und absorbierter Gemische aus festen Körpern* durch Behandlung mit Wasserdampf oder anderen Flüssigkeitsdämpfen unter vorheriger anderweitiger Erhitzung, dad. gek., daß man die bei der Vorerhitzung aus den festen Körpern entweichenden Prodd von den durch Wasserdampf oder andere Flüssigkeitsdämpfe ausgetriebenen trennt. (D. R. P. 395892 Kl. 12e vom 14/6. 1921, ausg. 24/5. 1924.) KAUSCH.

Ellis Flotation Company, Inc., New York, übert. von: **Ridsdale Ellis**, Oak Park, Ill, *Trennung zusammengesetzter Massen.* Man vermischt die zerkleinerte M. mit W., führt in diese Mischung ein leicht kondensierbares Gas u. das Anhydrid einer Oxysäure ein u. behandelt dann mit Luft, wodurch die Bestandteile der M., welche eine besondere Affinität zur Luft haben, durch Flotation von den übrigen Bestandteilen der M. getrennt werden. (**A. P. 1488745** vom 17/9. 1915, ausg. 1/4. 1924.) OELKER.

Walter O. Snelling, Allentown, V. St. A., *Photochemische Umsetzungen.* Umsetzungen zwischen Gasen, welche ohne besondere Vorsichtsmaßregeln im Sonnenlicht, oder im Bereich anderer, an aktin. Strahlen reicher Lichtquellen unter Explosion verlaufen, werden auch im größeren Maßstabe gefahrlos ausgeführt, wenn das Gasgemisch im raschen Strom in eine mit zweckmäßig schon vorher in Bewegung gehaltener Luft gefüllte Vorr. geleitet wird. Als Vorr. dient z. B. eine geräumige Glasglocke, welche auf einer Wanne über einem Flüssigkeitsverschluß aus einem Stoff angeordnet ist, der weder von den Bestandteilen der Gasmischung, z. B. CH_4 u. Cl_2, noch von den Erzeugnissen der Umsetzung angegriffen wird. Die Zuleitung des Gemisches erfolgt mit steigender Geschwindigkeit durch ein dicht oberhalb des Flüssigkeitsverschlusses mündendes Rohr, zwei weitere Rohre dienen zum Ableiten von Gas u. fl. Umsetzungserzeugnissen. Infolge der raschen Bewegung des Gasgemisches kommt dieses in ständige Berührung mit den gegebenenfalls gekühlten Wänden der Glocke, so daß die Explosionstemp. nicht erreicht wird. (**A. P. 1420346** vom 6/3. 1917, ausg. 20/6. 1922.) KÜHLING.

Hans Harter, Würzburg, und **Georg Oehlrich**, Berlin-Wilmersdorf, *Wiederbelebung von Kontaktsubstanzen*, die neben Metallen mit H_2 teils leicht, teils schwer reduzierbare Metalloxyde enthalten, 1. dad. gek., daß man diese Substanzen mit O_2 oder einem O_2-haltigen Gasgemisch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoffsauerstoffverbb. oder Gasen, aus welchen solche unter den gegebenen Bedingungen entstehen, behandelt. — 2. dad. gek., daß die Stickstoffsauerstoffverbb. in der Hauptsache aus NO_2 oder N_2O_4 bestehen. — 3. dad. gek., daß dem Gasgemisch geringe Mengen von Wasserdampf oder CO_2 oder von beiden gleichzeitig zugesetzt werden. (**D. R. P. 395509** Kl. 12g vom 24/4. 1921, ausg. 19/5. 1924.) KAUSCH.

II. Gewerbehygiene; Rettungswesen.

Rudolf Plaueln, *Ein Beitrag zur Hygiene im Bleiweißbetriebe und deren Handhabung.* Eine Gewähr für die Durchführung der Hygienevorschriften kann nur durch Schaffung unabhängiger, geschulter Amtsärzte gegeben werden. Schwere Bleivergiftungen sind den Berufsunfällen gleichzustellen. (Chem.-Ztg. **48**. 278.) JU.

Hans Lehmann, *Gesundheitsschädigungen durch Ersatzverdünnungsmittel für Ölfarben.* Warnung vor gesundheitsschädlichen streichfertigen Anstrichmitteln, die mit minderwertigen Terpentinersatzmitteln hergestellt sind. Verss. mit einem derartigen Präparat (Ölfarbe Nr. 46 der Lackfabrik EWALD DÖRKEN in Herdecke i. W.) werden beschrieben. (Gesundheitsingenieur **47**. 101—02. Jena.) BORINSKI.

Robert Meldau, *Staubbindung durch Viscinfilter.* Die Viscinfilter enthalten mit klebrigen, eventuell auch keimtötenden Stoffen überzogene Metallteile mit großer Oberfläche. (Umschau **28**. 230—32.) DANNEEL.

Schroeder, *Die Beseitigung des Schornsteinauswurfs mittels elektrischer Gasreinigung.* Das elektr. Gasreinigungsverf. ist nach Patenten der Oski Gesellschaft in Hannover so verbessert worden, daß es auch für die Rückgewinnung weniger wertvoller Staubarten, wie Ruß, Flugasche, Zementstaub usw., wirtschaftlich verwendet werden kann. (Feuerungstechnik **12**. 65—66. 73—77. Hannover.) NEIDHARDT.

Albert Neuburger, *Zur Frage der Lagerung feuergefährlicher Flüssigkeiten.* Bei dem System SCHILDE-EICKEMEYER für *Brennstofflagerung* (BENNO SCHILDE, Berlin-Charlottenburg) erfolgt die Förderung mit einer Pumpe; in den Leitungen sind Davysche Siebe eingebaut. Die nachströmende Luft durchstreicht den ganzen Flüssigkeitsvorrat u. sätt. sich mit Dämpfen, so daß die Explosionsgrenze überschritten ist. Wo Schutzgas durch behördliche Vorschriften gefordert wird, dient dieses nicht als Druckgas zum Abzapfen. (Chem.-Ztg. **48**. 277—78.) JUNG.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. (Erfinder: **Adolf Beck** und **Gustav Schreiber**, Griesheim a. M.), *Löschmittel für Brände von Magnesium und Magnesiumlegierungen*, 1. dad gek., daß den zum Löschen der genannten Stoffe bekannten Löschmitteln Stoffe zugefügt werden, die die Einw. des Wasserdampfes auf das h. Metall verhindern. — 2. Verwendung von Schwefel, rotem P, Harnstoff, H_3BO_3 oder Salzen der verschiedenen Borsäuren als Zusatzstoffe gemäß Anspruch 1. — Es wird das Herumspritzen des brennenden Metalls bei feuchten Löschmitteln vermieden. (**D. R. P. 394824** Kl. 61b vom 12/11. 1922, ausg. 8/5. 1924.) KÜHLING.

Silvio di Filippo, Toledo, V. St. A., *Feuerschutzmittel.* 16 Teile $(NH_4)_2SO_4$, 3 Teile $KHCO_3$, 6 Teile H_3BO_3 u. 34 Teile $Na_2B_4O_7$ werden in 200 Teilen W. gel. Mit dieser Lsg. werden die feuersicher zu machenden Gegenstände, wie Papier, Holz, Kleidungsstücke u. dgl. getränkt u. dann getrocknet. (**A. P. 1396264** vom 13/11. 1920, ausg. 8/11. 1921.) KÜHLING.

Joseph Bruce Miller, Indianapolis, V. St. A., *Feuerlöschmittel.* Fein gepulvertes $NaHCO_3$, $Ca(OH)_2$, Sand u. Steinsalz werden innig gemischt, konz. H_2SO_4 u. HCl zugegeben, die Mischung zur Trockne verdampft u. in Röhren eingeschlossen. Diese Röhren werden in das zu löschende Feuer geworfen u. sollen augenblicklich wirken. (**A. P. 1421527** vom 4/2. 1922, ausg. 4/7. 1922.) KÜHLING.

Guido Blenio, New York, *Feuerlöschmittel.* 2 Teile Sulfitlauge u. 3 Teile $Al_2(SO_4)_3$ werden in W. zu einer dickfl. M. gel. (**A. P. 1489692** vom 23/1. 1922, ausg. 8/4. 1924.) KÜHLING.

III. Elektrotechnik.

C. T. Thomas und **W. Blum**, *Nickelanoden.* Die Eignung von Ni verschiedener Herkunft als Anoden für die Nickelelektrolyse wird an der Hand von Tabellen u. Photographieen besprochen. Insbesondere wird das Anodenpotential u. seine Abhängigkeit von der Stromdichte für die Prüfung, die sich auf die Stromausbeute der anod. Ni-Auflsg. bezieht, herangezogen. Vf. kommt zu folgenden Schlüssen. In Lsgg. von $NiSO_4$ u. Borsäure ist die anod. Stromausbeute stets klein, wenn das Ni rein ist; bei Zusatz von Chloriden (z. B. 0,25-n. NH_4Cl) ist die Ausbeute hoch, $(NH_4)_2SO_4$ u. Fluoride haben keinen Einfluß. Das Anodenpotential in chloridhaltiger Lsg. ist negativer als in solchen ohne Cl, Chloride schwächen also die Passivität. Ggw. von Kohlenstoff erhöht die Ausbeute u. erzeugt gleichmäßige Korrosion, besser noch wirkt ein Gehalt an Oxyd. Ggw. von S korrodiert unregelmäßig, die Anode neigt zum mechan. Zerfallen. Cu hat wenig Wrkg., ist aber schädlich für den Kathodennd. Fe wirkt günstig, doch nicht hinreichend, um eine absichtliche Verunreinigung empfehlenswert zu machen. Sn u. Si haben keinen Einfluß, sie gehen in den Anodenschlamm. Die Anoden sollen nicht $< 95\%$ Ni + Co, 1,25% C, nicht $> 0{,}25\%$ Cu u. 0,1% S enthalten. (Trans. Amer. Electr. Soc. **45**. 22 S. Sep.) DANNEEL.

J. R. Quain, Westminster, *Ozonisator.* Der App. besteht aus einem Zylinder aus dielektr. Material (anderes als SiO_2), der an seinen Flächen vertikale Elektroden

aufweist. Ein Gehäuse umgibt den Zylinder in einem solchen Abstande, daß Konvektionsströme das gebildete O_2 der Außenluft zuführen können. (E. P. 211982 vom 5/12. 1922, ausg. 27/3. 1924.) KAUSCH.

J. P. Scott, Toronto, Canada, *Wasserelektrolyse.* Der App. besteht aus einer Anzahl Zellen, von denen jede Anoden- u. Kathodenabteile u. Vorr. zum Zirkulierenlassen des Ano- u. Katholyten zwischen ihren besonderen Abteilen, sowie Gastrennkammern aufweist. Jedes Abteil ist mit dem entsprechenden Zirkulationsrohr durch eine Anzahl von Verbindungsgliedern verbunden. (E. P. 211946 vom 28/11. 1922, ausg. 27/3. 1924.) KAUSCH.

A. Lorenz, Wormerveer, Holland, *Einrichtung zur elektrolytischen Zersetzung von Chlorkalklösungen* mit Hilfe von horizontal angeordneten, mit Diaphragmenkathoden versehenen Bädern, deren Kathodenraum im wesentlichen von Fl. freigehalten wird, dad. gek., daß die Kathoden eine schräg diagonal durch den Baderaum gehende Steigung besitzen. — In Verb. mit der Einrichtung die Maßnahme, daß in der Wandung des Baderaumes ein mit seiner oberen Fläche höher als die Kathode liegender Sammelraum für den nach dem höchstliegenden Punkte unter dem Diaphragma hinströmenden Wasserstoff ausgespart ist. (D. R. P. 395754 Kl. 121 vom 6/11. 1919, ausg. 17/5. 1924.) KAUSCH.

Gustav Haglund, Christiania, *Elektrolytische Zelle.* (A. P. 1426071 vom 10/9. 1920, ausg. 15/8. 1922. — C. 1921. IV. 899.) KAUSCH.

Thomas F. Lacy, Sioux City, V. St. A., *Elektrolyt für Sammler*, bestehend aus H_2SO_4, Na_2SO_4 u. $PbSO_4$. (A. P. 1487109 vom 1/2. 1923, ausg. 18/3. 1924.) KÜHLING.

Martin L. Martus, Woodbury, V. St. A., *Depolarisator*, bestehend aus einer Anzahl von Metalloxyden u. einem Metallsulfid. (A. P. 1489328 vom 12/12. 1921, ausg. 8/4. 1924.) KÜHLING.

Hooker Electrochemical Company, New York, übert. von **Joseph J. Sherwood**, St. Louis, *Elektrolytische Vorrichtung.* Die Vorr. besitzt aus Zement hergestellten Boden u. Decke, auch ein Teil der Außenwände besteht aus Zement. Zwischen diesen befinden sich die Kathodenräume, die aus äußeren Stahlwänden u. inneren Stahlkathoden bestehen, welche mit aus Asbestpapier o. dgl. bestehenden Diaphragmen bedeckt sind. Am unteren Ende der Kathodenräume befinden sich Flüssigkeits-, am oberen Ende Gasauslässe. Im Innenraum befinden sich auf einem Träger aus nicht leitendem Stoff aufgebaute, die Decke durchsetzende Graphitanoden. Diese werden von Stücken nicht leitenden Stoffes durchdrungen, welche Kanäle enthalten, durch welche Gas entweichen u. Elektrolyt zugeführt werden kann. (A. P. 1427236 vom 20/3. 1920, ausg. 29/8. 1922.) KÜHLING.

Ateliers de Construction Oerlikon, Schweiz, *Isoliermittel.* Aus zwischen Deckschichten, z. B. Harzen, angeordnetem Papier oder anderen Faserstoffen bestehende Isoliermittel zeigen den Übelstand, daß ihre Wrkg in der Querrichtung geringer ist als in der Längsrichtung. Dem wird dadurch begegnet, daß der Faserstoff mit einer M., z. B. einem leicht verharzenden Öl, mit Holz- oder Steinkohlenteer o. dgl. getränkt wird, deren DE. annähernd derjenigen der Deckschicht gleich ist. Man kann auch eine Mischung einer derartigen M. mit dem Stoff verwenden, aus dem die Deckschicht besteht. (F. P. 566968 vom 2/6. 1923, ausg. 23/2. 1924. D. Prior. 10/6. 1922.) KÜHLING.

Soc. Anon. Le Carbone, Levallois-Perret, Frankreich, *Elektroden.* Elektroden werden für Fll. undurchdringlich gemacht, bleiben aber gasdurchlässig, wenn sie mit einer Metallseife, z. B. Zinkoleatmargarinat überzogen werden. Das geschieht entweder durch aufeinanderfolgendes Eintauchen der Elektroden in eine sd. Lsg. von Marseiller Seife u. die Lsg. eines Metallsalzes, wie $ZnCl_2$, oder durch Auf-

tragen der fertigen Metallseife. (**E. P. 211832** vom 19/10. 1923, Auszug veröff. 16/4. 1924. Prior. 21/2. 1923.) KÜHLING.

Antoine Regnouf de Vains, Frankreich, *Dichten von Graphitelektroden.* Die Elektroden werden in einen luftdichten Behälter gebracht, dieser ausgepumpt u. dann mit einer Lsg. von Cellulose in $ZnCl_2$ oder ammoniakal. Kupferlsg., einer Viscoselsg., einer Lsg. von Nitrocellulose oder anderen Celluloseestern in Ä., A. o. dgl. gefüllt. Nach Durchtränkung der Elektroden wird das Vakuum aufgehoben u. das Lösungsm. verflüchtigt. Die zurückbleibende Cellulose bezw. Celluloseverb. verstopft die Poren der Elektroden u. macht sie prakt. undurchdringlich für die Elektrolyte, z. B. NaCl-Lsgg. (**F. P. 567925** vom 30/8. 1922, ausg. 12/3. 1924.) KÜHLING.

General Electric Co., Ltd., London, übert. von: **Patent-Treuhand Ges. für Elektrische Glühlampen**, Berlin, *Durchscheinende Gegenstände.* Oxyde, Fluoride u. andere undurchsichtige Stoffe werden, gegebenenfalls unter Zusatz färbender Stoffe, wie der Oxyde des Ce, Cr oder Mn, geformt, auf Tempp. erhitzt, bei denen sie die Elektrizität leiten, u. dann als *Elektroden* des Lichtbogens benutzt. (**E. P. 211824** vom 30/7. 1923, Auszug veröff. 16/4. 1924. Prior. 23/2. 1923.) KÜHLING.

A. Lederer, Wien, *Kohlefäden für Glühlampen.* Feinst verteilte, z. B. durch Leiten von CS_2 durch ein glühendes Porzellanrohr erhaltene Kohle wird mit 2% von Ammoniumoleat u. 0,25—2% von fein verteiltem Fe_2O_3 oder gel. Eisenammonnitrat gemischt. An Stelle des Fe_2O_3 können andere Oxyde oder Metalle wie Th oder Ca oder auch Si verwendet werden. Die Mischung wird zu Fäden geformt u diese durch auf 2500—2800° erhitzte Wolframröhren oder mittels durchgeleiteten elektr. Stroms geglüht, wobei sie in einen Einzel- oder mehrere Krystalle übergeht. (**E. P. 211849** vom 28/1. 1924, Auszug veröff. 24/4. 1924. Prior. 21/2. 1923.) KÜHLING.

Rütgerswerke-Aktiengesellschaft, Deutschland, *Herstellung von Bogenlampenkohlen.* Die Mischung von Kohle u. Bindemittel wird im Vakuum gepreßt, dann zu dünnen Platten gewalzt, diese aufeinander gelegt u. von neuem unter Vakuum einem hohen Preßdruck unterworfen u. gleichzeitig zu Streifen o. dgl. geformt. Als Bindemittel dient Teer oder ein kolloider kohlehaltiger Stoff. (**F. P. 567762** vom 23/6. 1923, ausg. 10/3. 1924.) KÜHLING.

„Intensiv" Elementenfabrik Dr. Aron A.-G., Berlin, *Trockenelement*, in dem sich der Elektrolyt anfänglich von den beiden Elektroden getrennt in einem besonderen, innerhalb des Elementes liegenden, bei der Ingebrauchnahme zu öffnenden oder zu zerstörenden Behälter befindet, dad. gek., daß der in dem Behälter befindliche Elektrolyt in an sich bekannter Weise mit Gelatine dickfl. gemacht ist. — Der Austritt von Elektrolytfl. bei zufälliger Zerstörung des Behälters wird vermieden. (**D. R. P. 394545** Kl. 21b vom 8/12. 1921, ausg. 24/4. 1924.) KÜHLING.

Schuster-Adams Chemical Company, V. St. A., übert. von: **Richard Schuster**, Berlin-Halensee, *Galvanisches Element*, bestehend aus einer Kohleelektrode in einer mit H_2SO_4 versetzten wss. Lsg. von Alkalibichromat u. einer Zinkelektrode in einer wss. Lsg. von Alkalisulfat. (**A. P. 1486042** vom 25/8. 1923, ausg. 4/3. 1924.) KÜHLING.

Edison Storage Battery Company, übert. von: **Thomas A. Edison**, West Orange, V. St. A., *Regenerieren der aktiven Massen von Sammlerelementen.* Die Nickelhydroxyde enthaltenden Elektroden alkal. Sammler werden mit Lsgg. reduzierender Mittel behandelt, bis das gesamte Nickel in $Ni(OH)_2$ übergegangen ist, u. dann der Einw. einer verd. alkal. Lsg. ausgesetzt. (**A. P. 1488480** vom 28/9. 1921, ausg. 1/4. 1924.) KÜHLING.

Metropolitan-Vickers Electrical Co., Ltd., Westminster, übert. von: **L. Sutherlin** und **H. M. Freeman**, *Erzeugung hoher Vakua in Entladungsröhren, Glühlampen u. dgl.* Teile der Wände der Röhren oder die Drähte werden mit einem

Überzug eines Erdalkalioxyds bedeckt entweder in der Weise, daß ein aus $Ca(OH)_2$ u. W. bestehender Brei an Teile der Innenwände der Röhren gespritzt u. diese unter Entgasen erhitzt werden, oder daß die Drähte in eine Aufschwemmung von $Ba(NO_3)_2$ oder $Ca(NO_3)_2$ in geschmolzenem Wachs getaucht u. zum Glühen erhitzt werden. Zwecks völliger Entgasung werden die Röhren usw. unter Einschaltung eines mit fl. Luft gefüllten Gefäßes an eine Quecksilberdampfpumpe angeschlossen u. während des Auspumpens auf 400° erhitzt. (E. P. 211149 vom 8/2. 1924, Auszug veröff. 9/4. 1924. Prior. 8/2. 1923.) KÜHLING.

Naamlooze Vennootschap Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland, *Röntgenröhren u. dgl.* Eine Kathode wird ganz oder teilweise aus *Hafnium* hergestellt. In letzterem Fall wird die Oberfläche von W o. dgl. mit Hafnium überzogen. Das Metall hat eine hohe Fähigkeit, Elektronen auszusenden, u. ist wenig flüchtig. (E. P. 211825 vom 8/8. 1923, Auszug veröff. 16/4. 1924. Prior. 21/2. 1923.) KÜHLING.

V. Anorganische Industrie.

Bayerische Stickstoff-Werke Akt.-Ges., Berlin, *Reinigung der zur katalytischen Gewinnung von Salpetersäure dienenden Rohgase*, insbesondere des aus Kalkstickstoff gewonnenen NH_3-Rohgases, dad. gek., daß man das Gas, zweckmäßig mit gasförmigen Beimengungen, wie Luft, O_2, Wasserdampf bei einer höheren, aber unter der Zerfalls- oder Oxydationstemp. des NH_3 liegenden Temp. über oder durch Katalysatoren leitet u. die dadurch in abscheidbare Verbb. übergeführten Verunreinigungen nach bekannten Methoden entfernt. (D. R. P. 395357 Kl. 12i vom 10/12. 1920, ausg. 17/5. 1924.) KAUSCH.

Ferdinand Gros und **François Bouchardy**, Paris, *Herstellung konzentrierter Salpetersäure.* (D. R. P. 396019 Kl. 12i vom 10/7. 1920, ausg. 27/5. 1924. Schwz. Prior. 16/6. 1917. — C. 1922. II. 1125 [A. P. 1407530].) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab, Christiania, *Reinigen des Gasgemisches für die synthetische Herstellung von Ammoniak.* (D. R. P. 396297 Kl. 12k vom 25/9. 1923, ausg. 28/5. 1924. N. Prior. 12/10. 1922. — C. 1924. I. 2194.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Alwin Mittasch**, Ludwigshafen a. Rh., **Ernst Jänecke**, Heidelberg, und **Robert Griessbach**, Ludwigshafen a. Rh.), *Herstellung von Alkalinitraten unter Benutzung von Alkalichloriden*, 1. dad. gek., daß man diese auf gemischte Lsgg. von HNO_3 u. NH_4NO_3 einwirken läßt, u. zwar zweckmäßig unter derartiger Beschränkung der Alkalichlorid- u. NH_4NO_3-Menge, daß die Löslichkeitserhöhung des Alkalichlorids durch NH_4NO_3 im Vergleich mit rein sauren Lsgg. höchstens bis zur Sättigungsgrenze des NH_4Cl ausgenutzt wird. — 2. dad. gek., daß man behufs Gewinnung von NH_4Cl oder Mischsalz nach erfolgter Ausscheidung des Alkalinitrats mit NH_3 mehr oder minder vollständig neutralisiert u. nach vorherigem Einengen oder ohne solches, gegebenenfalls nach Einrühren beschränkter Mengen Alkalichlorid kühlt. (D. R. P. 395490 Kl. 12i vom 14/7. 1921, ausg. 19/5. 1924.) KAUSCH.

Victor Moritz Goldschmidt, Kristiania, *Herstellung von wasserfreiem oder wasserarmem Calciumchlorid.* (D. R. P. 395270 Kl. 12m vom 22/11. 1921, ausg. 17/5. 1924. N. Prior. 8/2. 1921. — C. 1923. IV. 580 [A. PP. 1458650 u. 1458651].) KAUSCH.

Kali-Forschungs-Anstalt G. m. b. H. und **Hans Friedrich**, Staßfurt-Leopoldshall, *Herstellung von wasserfreiem Magnesiumchlorid* nach D. R. P. 391362, dad. gek., daß außer Ammoniumcarnallit auch Kaliumcarnallit oder $MgCl_2$, oder Gemische beider mit Alkalichloriden mit oder ohne Zusatz von NH_4Cl im NH_4Cl-Strome erhitzt werden, wobei bei Ggw. von Alkalichloriden techn. wertvolle Ge-

mische derselben mit dem wasserfreien $MgCl_2$ erhalten werden. — 2. dad. gek., daß die bei der Entwässerung austretenden Wasser- u. NH_4Cl-Dämpfe, herabrieselnder k. gesättigter NH_4Cl-Lsg. entgegengeführt werden, aus der das bei der Kondensation aufgenommene NH_4Cl bei der Abkühlung krystallisiert, u. daß die Kondensation bei solcher Temp. vorgenommen wird, daß eine gesonderte Verdampfung der immer wieder verwandten Mutterlaugen nicht notwendig wird. (D. R. P. 395510 Kl. 12m vom 18/5. 1923, ausg. 19/5. 1924. Zus. zu D. R. P. 391362; C. 1924. I. 1992.) Kausch.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G., Köln a. Rh. und **Josef Looser**, Hönningen a. Rh., *Herstellung von porösem Bariumoxyd* durch Erhitzen von $BaCO_3$ u. Kohle, 1. dad. gek., daß die Erhitzung vorgenommen wird, in Ggw. von Temp. erniedrigenden Kontaktkörpern, insbesondere Metallsauerstoffverbb., wie Oxydverbb. des Fe oder Stoffen, welche solche enthalten, z. B. FeO-Schlamm, Luxmasse o. dgl. — 2. dad. gek., daß verschiedene Kontaktkörper zur Anwendung gebracht werden, z. B. Fe_2O_3-Verbb. oder solche enthaltende Stoffe in Vereinigung mit Al_2O_3 oder $Al(OH)_3$. — 3. dad. gek., daß der Glühprozeß bei Tempp. von etwa 800—1000° durchgeführt wird. — 4. dad. gek., daß die Erhitzung in offenen Tiegeln oder kontinuierlich z. B. in Drehrohr-, Revolver- oder Schachtöfen durchgeführt wird. D. R. P. 395433 Kl. 12m vom 30/12. 1922, ausg. 19/5. 1924.) Kausch.

Eduard R. Besemfelder, Charlottenburg, *Herstellung von Sulfiden aller Art aus den entsprechenden Sulfaten durch Reduktion*, dad. gek., daß Gemische von Sulfat u. Kohle in damit vollkommen angefüllten Vertikalretorten im Gegenstrom zu von unten einströmendem, hochheißem Generatorgas geführt werden, wobei die Sulfate unter dem reduzierenden Einfluß dieser Gase u. unter Entgasung der Kohle zu Sulfiden reduziert werden, worauf diese mit dem entstandenen Koks die Vertikalretorten unten nach dem Kühlraum verlassen, aus dem sie in eine Schwemmvorr. gebracht werden, worin sie durch entsprechend gewählte Lsgg. von geeigneter D. in Sulfid u. Koks geschieden werden. (D. R. P. 395418 Kl. 12i vom 27/3. 1920, ausg. 17/5. 1924.) Kausch.

Adolf Barth, Frankfurt a. M., *Darstellung von Kupferchlorürlösung* aus Cu, Cu-Legierungen, Cu-Erzen oder Cu-haltigen Metallrückständen u. -aschen, dad. gek., daß man dieselben in starken Alkali- oder Erdalkalichloridlsgg. bei Ggw. von $CuCl_2$ mit soviel Cl_2 in neutraler oder schwach alkal. Lsg. behandelt, daß das Cu nur als CuCl gel. wird. (D. R. P. 395434 Kl. 12n vom 3/6. 1923, ausg. 17/5. 1924.) Kausch.

Otto Ruff, Breslau, *Darstellung synthetischer Edelsteine* durch Schmelzen von Mischungen aus Al_2O_3 u. Metallen oder deren Oxyden, 1. dad. gek., daß der Schmelztropfen, sobald er einige mm Durchmesser erreicht hat, in bekannter Weise gedreht, aber die Längsachse des Tropfens u. die Drehungsachse des Stoßes gegen die Achse der Knallgasflamme um ein weniges verschoben werden. — 2. dad. gek., daß die Abkühlung des Schmelztropfens in der immer kleiner zu stellenden Flamme geschieht, u. das Drehen bis zum Erlöschen der Flamme fortgesetzt wird. (D. R. P. 395419 Kl. 12m vom 16/3. 1922, ausg. 17/5. 1924.) Kausch.

George Hugh Wallace, Port Jefferson, N. Y., *Mittel zur Erzeugung von Hitze auf chemischem Wege.* Eine Mischung, bestehend aus einem Metall, einem Oxydationsmittel u. einem elektrolyt. Salz der Alkaligruppe, wird mit W. in Berührung gebracht. (A. P. 1488656 vom 17/2. 1923, ausg. 1/4. 1924.) Oelker.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Berdel, *Glasuren und Farben im Tunnelofen.* Im Tunnelofen reagiert die Ware viel empfindlicher gegen Schwefelsäure als im Einzelofen, weil sie ein Vielfaches an Schwefelwrkg. durch die Gase erleidet u. weil die ausgleichende Wrkg. früh

eingelagerter Ruß- u. Teerstoffe fehlt. Die Beseitigung dieses Mangels gelingt am besten, wenn man die Generatorgase von den Schwefelverbb. befreit. (Keram. Rdsch. **32.** 173—75.) Wecke.

Wohlgemuth und **Rewald**, *Physiologische und chemische Untersuchungen von Antimonverbindungen in der Emailindustrie.* Durch ihre Verss. mit der Timonoxfritte weisen Vff. nach, daß vom hygienischen Standpunkt kein Grund vorliegt, die Verwendung von Antimon bei der Herst. von Glasuren zu verbieten, wenn es gelingt, das Antimon in eine unschädliche Verb. zu bringen. (Sprechsaal **57.** 160 bis 162.) Wecke.

Paul Frion, *Die Anwendung von Meß- und Kontrollaparaten bei keramischem Brennprozeß.* Abhandlung über die Kontrolle der Brennstoffe, der Gase, der Verbrennung u. der Brennprodd., sowie über die hierzu erforderlichen Apparate u. Methoden. (Céramique **27.** 101—7.) Wecke.

E. Hunek, *Der Brand von Ofenkacheln im Ringofen.* Durch Verss. wurde festgestellt, daß sich glasierte Kacheln, in einer Muffel geschützt, auch mit Ziegeln gemeinsam im Ringofen wesentlich billiger als im Kachelbrennofen brennen lassen. (Keram. Rdsch. **32.** 185—86. Nyiregháza.) Wecke.

A. Dosch, *Die Verbrennung von gasförmigen Brennstoffen (Generatorgas).* Die Vorgänge bei Verbrennung von Gasmischungen. Die zur Verbrennung erforderliche Luftmenge. Das Verbrennungsgasvolumen. Der Wärmeverlust durch die abziehenden Brenngase. Näherungsweise Best. des Abgasverlustes. (Sprechsaal **57.** 147—49. 157—59. 171—73.) Wecke.

E. Erwin Urban, *Kalk in der Feinkeramik.* Kurzer Überblick über das Wesen, die Bedeutung u. Verwendung des Kalkes in der Feinkeramik. (Keram. Rdsch. **32.** 175—77. Berlin.) Wecke.

K. Goslich, *Einhundert Jahre Portlandzement.* Schilderung der Entstehung der Portlandzementindustrie in Deutschland u. des Standes der Erforschung der Konst. des Portlandzementes. (Ztschr. f. angew. Ch. **37.** 265—67. 297—98. Berlin.) We.

G. Rüth, *Versuche über die Verwertung hochwertigen Portlandzements in der Praxis.* Alle Durchbiegungsverss. ergaben, daß bei dem Beton aus hochwertigem Portlandzement schon im Alter von 2 Tagen die gleichen Festigkeiten u. Sicherheiten vorhanden sind u. für die statische Berechnung u. konstruktive Durchbildung dieselben Voraussetzungen vorliegen wie bei normengemäßem Portlandzementbeton nach 28 Tagen. Die Schwindung erfolgt rascher als bei diesem. (Beton u. Eisen **23.** 89—92 Darmstadt.) Wecke.

Hans Kühl und **Heinrich Thüring**, *Wasserlöslichkeit und Hydratation der Calciumaluminate.* Die von Shepherd, Rankin u. Wrigth als existenzfähig gefundenen: Monocalciumaluminat, $CaO \cdot Al_2O_3$, Pentacalciumtrialuminat, $5\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3$, u. Tricalciumaluminat, $3\,CaO \cdot Al_2O_3$, wurden durch Zusammenschmelzen reiner Grundstoffe hergestellt, um ihre Löslichkeit u. ihre Begleiterscheinungen zu ermitteln. Um Parallelen zur Hydratation des Portlandzements zu finden, wurde ein Teil der Verss. auf die bei diesem gegebenen Verhältnisse eingestellt u. die Aluminate außer mit W. auch mit gesätt. Kalkwasser behandelt. Forts. folgt. (Zement **13.** 109—11. Berlin.) Wecke.

Nitzsche, *Siccofixzemente.* Ein siccofizierter Portlandzement u. ein entsprechender Hochofenzement wurden normengemäß u. auf Einw. von $MgSO_4$-Lsg. (2,5%) geprüft; diese ist deutlich erkennbar. (Zement **13.** 125—26. Frankfurt a. M.) Wecke.

Rud. Grimm, *Siccofix-Zemente.* Krit. Betrachtung der Unterss. Nitsches (vorst. Ref.) (Zement **13.** 150—51. Göschwitz.) Wecke.

Nitzsche, *Schmelzzement (Ciment fondu).* Mitteilung der Einjahresprüfungsergebnisse an in $MgSO_4$-Lsg. (7,5%) gelagerten Festigkeitsproben u. an in $MgSO_4$-Lsg. (2,4%) gelagerten Bauschingerprismen aus Schmelzzement. Die geringen

Einww. lassen eine unzweifelhaft höhere Immunität dieses Zements gegenüber den Normenzementen erkennen. (Zement **13**. 136—37. Frankfurt-M.) Wecke.

Ewert, *Der Einfluß der Zementfabriken auf die Bodenkultur.* Der Zementstaub trägt zur Bekämpfung von pflanzlichen u. tier. Schädlingen bei u. neutralisiert die pflanzenschädliche Säure des Bogens u. wirkt zugleich wiederbelebend auf dessen nützliche Bakterienflora. (Zement **13**. 150. Proskau.) Wecke.

Haegermann, *Die Unterschiede in der Druckfestigkeit von Zement bei Anwendung verschiedener Prüfungsarten.* Gegenüberstellung des deutschen u. österreich. Prüfungsverf. Dies letztere ergibt höhere Festigkeiten; um die deutschen Vergleichszahlen daraus festzustellen, müssen die österreichischen Zahlen um etwa 17% vermindert werden. (Zement **13**. 165. Karlshorst.) Wecke.

W. Gehler, *Hochwertige Zemente.* Umfassende Darst. der Eigenschaften u. Vorzüge techn. u. wirtschaftl. Art der hochwertigen Zemente auf Grund fremder u. eigner Verss. (Zement **13** 160—61. 175—78. 189—93. 203—7. Dresden.) Wecke.

—, *Dünnwandige Wasser- und Gasrohre aus Zement.* Bericht über die Asbest-Zementrohre der Kraftwirtschafts-A.-G., die für 5 u. 10 At. gebaut werden, u. die Kupplung dieser Rohre. (Tonind.-Ztg. **48**. 346—48.) Wecke.

Friedrich Tippmann, *Kritische Betrachtungen über die Gipswirkung im abbindenden und erhärtenden Zement auf Grund experimenteller Untersuchungen.* Quellungsvers. mit gipshaltigem u. absol. gipsfreiem Zement ergaben, daß nicht eine bestimmte Konz. des W. an $Ca(OH)_2$, sondern ausschließlich initiale Gipslsg. Ursache des Quellens ist. Der Gips wirkt auf die Krystallbildung beim Abbinden des Zements hemmend, auf die Kolloidbildung fördernd ein. (Zement **13**. 135—36. 147—50. Zsolna.) Wecke.

L. Zimmermann, *Über die Einwirkung von Magnesiumsulfatlösung auf Mörtel und Beton.* Vers. zur Klärung der Frage, ob ein bestimmter Portlandzementbeton, versetzt mit rhein. Traß, widerstandsfähiger ist gegen den Angriff sulfathaltiger Wässer oder Beton aus verschiedenen Hochofenzementen. (Zement **13**. 161—64. Karlsruhe.) Wecke.

Albert Cramer, *Die Bedeutung des Kalkbetons* mit besonderem Hinweis auf den Wohnungsbau. Bericht über mit Kalkbeton hergestellte Wohnbauten. (Tonind.-Ztg. **48**. 338—39.) Wecke.

L. S. Vello, Suresnes, Frankreich, *Entgasen von Glas.* Um Glas, welches zum Verschließen entlüfteter Glühlampenbirnen verwendet werden soll, von eingeschlossenem Gas zu befreien, wird es in der Luftleere geschmolzen. Hierzu dient ein Tiegel, der innerhalb eines feuerfesten, mit Heizdrähten ausgestatteten Behälters aufgestellt ist. Dieser Behälter befindet sich innerhalb eines Metallzylinders mit entfernbarem Boden u. Deckel, der Metallzylinder in einem weiteren Behälter u. das Ganze ist in dem Aufnahmeraum einer Luftpumpe aufgestellt. Alle Behälter ruhen auf Untersätzen, welche die unmittelbare Berührung mit dem Boden des zugehörigen Außengefäßes verhindern. An Stelle dieser Anordnung kann auch eine Art Retorte verwendet werden, deren Haube mittels fl. Glases aufgedichtet wird. (E. P. **211879** vom 11/5. 1923, Auszug veröff. 24/4. 1924. Prior. 12/5. 1922.) Kühling.

Alexander L. Duval D'Adrian, Washington, *Glas.* Außer den sonst üblichen Bestandteilen von Glasansätzen wird das als *Pektolit* bezeichnete Doppelsilicat von Na u. Ca verwendet. (A. P. **1489026** vom 13/10. 1921, ausg. 1/4. 1924.) Kühling.

Pittsburgh Plate Glass Company, übert. von: **Frederick Gelstharp**, Tarentum, V. St. A., *Herstellung von Plattenglas.* Ein Kalkglas wird unter Mitverwendung von As_2O_3 erschmolzen. (A. P. **1488914** vom 1/12. 1920, ausg. 1/4. 1924.) Kü.

Pittsburgh Plate Glass Company, übert. von: **Frederick Gelstharp**, Taren-

tum, V. St. A., *Plattenglas.* Sand, Na_2O, CaO u. ein Sulfat, das in der Schmelze mit dem Na_2O unter B. von Na_2SO_4 reagiert, werden verschmolzen. (**A. P. 1488915** vom 16/12. 1920, ausg. 1/4. 1924.) KÜHLING.

H. Andrews, Huddersfield, England, *Schlackenzement.* Geschmolzene Hochofenschlacke wird mit CaO u. gegebenenfalls SiO_2 u. Eisenerz gemischt, die Mischung im Drehrohrofen auf 1500° erhitzt u. das Erzeugnis für sich oder unter Zusatz von gekörnter Schlacke gemahlen. Die Ofengase werden zum Brennen von Kalkstein verwendet. (**E. P. 211517** vom 22/5. 1923, ausg. 20/3. 1924.) KÜHLING.

Hans Fleißner, Leoben, Steiermark, *Herstellung ungebrannter handhabungsfester Silicasteine*, dad. gek., daß die Steine mit einer handhabungsfesten, im Feuer schwindenden oder verbrennenden Umhüllung versehen werden, die solche Abmessungen besitzt, daß der beim Wachsen der Steine nötige Raum durch das Schwinden der Umhüllung freigegeben wird. — Als Umhüllung kann z. B. Pappe verwendet werden. (**D. R. P. 394835** Kl. 80b vom 24/7. 1923, ausg. 8/5. 1924. Oe. Prior. 28/7. 1922.). KÜHLING.

Dynamidon-Werk Engelhorn & Co., Ges., R. Engelhorn und **J. Schaefer**, Mannheim-Waldhof, *Feuerfeste Massen* aus möglichst kalk- u. eisenfreiem MgO. Der Rohstoff, Magnesit oder MgO, wird geschmolzen, gegebenenfalls zwecks Entfernung von Fe in einer reduzierenden Atm., worauf die Schmelze durch einen magnet. Scheider geleitet wird. Die erkaltete M. wird gemahlen u. entweder für sich oder unter Zusatz von Teer oder Dextrin zu Ziegeln geformt oder zum Überziehen von Gegenständen benutzt u. bei hohen Tempp. gebrannt. (**E. P. 211873** vom 20/2. 1924, Auszug veröff. 24/4. 1924. Prior. 20/2. 1923.) KÜHLING.

J. Hodson, Matlock, England, *Feuerfeste Gegenstände.* $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ enthaltende Stoffe, wie Dolomit oder Magnesit, werden mit entweder Magnesiumsilicaten, wie Talkum, Steatit o. dgl., oder gegebenenfalls mit bas. Eisenerzen gemischten vulkan. Erzen oder mit Mischungen von Sand mit Magnesiumsilicaten oder vulkan. Erzen oder Ton u. gegebenenfalls einem Bindemittel gemischt, zu Ziegeln, Ofenkacheln, Retorten o. dgl. geformt u. dann geglüht oder zunächst bis zur Entstehung einer bildsamen M. geglüht u. dann geformt. (**E. P. 211944** vom 28/11. 1922, ausg. 27/3. 1924.) KÜHLING.

Anaconda Sales Co., Wilmington, übert. von: **J. H. Gillis**, Elizabeth, V. St. A., *Dachbelag.* Ein nicht leitender Stoff, z. B. mit Asphalt o. dgl. getränkter Asbest, Papier o. dgl., wird durch Vermittlung eines Bindemittels, wie Wasserglas oder Asphaltemulsion, mit einer leitenden Schicht, z. B. von Graphit, bedeckt, in welche gegebenenfalls körnige Stoffe eingebettet sind. Diese M. wird elektrolyt. mit Cu überzogen, indem sie als Kathode in einem Kupfersalze enthaltenden Bade mit unangreifbarer Anode oder in einem Bade eines beliebigen Elektrolyten bei einer Anode aus Rohkupfer verwendet wird. (**E. P. 211478** vom 13/2. 1924, Auszug veröff. 16/4. 1924. Prior. 17/2. 1923.) KÜHLING.

G. W. Butler und **C. Williams**, Swansea, England, *Straßenbelag.* Das als „Kupferschlacke" bezeichnete, in der Nähe von Swansea vorkommende Ferrosilicat wird mit teerigen oder bituminösen Bindemitteln gemischt. (**E. P. 211205** vom 13/11. 1922, ausg. 13/3. 1924.) KÜHLING.

Hans Weber, Kronach i. O., **Friedrich Heubeck** und **Oskar Heubeck**, Nürnberg, *Herstellung von Schreibtafeln aus Kunstschiefer*, 1. dad. gek., daß man besonders harte Stoffe, wie Flintstein, Schmirgel verschiedener Art, Hochofenschlacke, unverwitterte Grauwacke u. dgl. in äußerst fein gemahlenem Zustande mit Zement als Bindemittel u. sulfithaltigem W. zu einem speckigen Brei verreibt, formt u. dann abbinden läßt. — 2. dad. gek., daß man den Brei herstellt aus 150 g Zement, 60 g pulverisierten Mineralien von einem Härtegrad von mindestens 7, 80 ccm W., 10 ccm Sulfitablauge u. evtl. noch 39 g Manganfarbe. — Die Erzeug-

nisse sollen den aus Naturschiefer hergestellten Schreibtafeln mindestens gleichwertig sein. (D. R. P. 395037 Kl. 80b vom 7/4. 1921, ausg. 12/5. 1924.) KÜ.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

T. A. Rickard, *Die erste Anwendung von Metallen.* II. *Kupfer und Bronze.* (Engin. Mining Journ. 117. 602—4) FRANCKENSTEIN.

J. Kent Smith, *Tieftemperaturreduktion von Eisenerzen.* Vf. bespricht die Vorteile der direkten Prozesse über die augenblicklich gebräuchlichen, indem er besonders darauf hinweist, daß rund $^4/_5$ der Eisenoxydreduktion im Hochofen durch CO bei tieferen Tempp. vor sich geht. Da in den letzten Jahren die Drehöfen sowie die Anw. von pulverisierter Kohle sehr vervollkommnet worden ist, sind die Grundlagen für das baldige Einführen direkter Prozesse in der Praxis gegeben. (Iron Age 113. 1003—6. Sheffield.) WILKE.

E. Diepschlag, *Über das Verhalten der Beschickung im Hochofen.* Vf. beschreibt den Vorgang des Niedersinkens der Gichten im Hochofen u. zieht daraus die Folgerungen für das Verhalten des aufströmenden Gasstroms. (Stahl u. Eisen 44. 430—32.) JUNGBLUTH.

B. D. Saklatwalla, *Korrosionsbeständige Eisenlegierungen.* Die Grundlagen zur Herst. im großen, sowie die neuesten Forschungsergebnisse werden zusammengefaßt. Zellreiche graph. Darstst. vergleichen die mechan. Eigenschaften — Elastizitätsgrenze, Dehnung, Einschnürung, Festigkeit u. Izodprobe — u. den Korrosionsangriff von 5%ig. H_2SO_4, 5%ig. HCl, SO_2-W., Schreibtinte, Essig, Seew., O-haltiges W. usw. an den verschiedensten Eisen- u. Stahlsorten mit rostfreiem Fe u. Stahl. (Iron Age 113. 1209—13. Bridgeville [Pa.], Vanadium Corp. of. America.) WILKE.

Vulcan, *Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf Gußeisen.* (Vgl. C. I. 2536.) Vf. zeigt, daß zuviel Vorurteil gegen S besteht u. Fehler des Materials dem S zugeschrieben werden, wo andere Ursachen vorhanden sind. Eine Festsetzung des S-Gehaltes auf 0,05 S ist durch nichts gerechtfertigt, da bei weiterer Zunahme des S-Gehaltes die Festigkeit erhöht wird u. nach KEEP sogar 1% S keinen großen Einfluß hat. In England stellt man jetzt Fe mit 0,10—0,15% S her, das auch vom Verbraucher dem mit 0,05% vorgezogen wird. Die umstrittene Wrkg. des P u. des Mn werden kurz erwähnt. Alles bisher über den Einfluß des C Festgestellte wird ausführlich wiedergegeben. (Metal Ind. [London] 24. 355—56. 379—80. 403—5. 431—32. 455—57.) WILKE.

W. Fraenkel und **E. Heymann**, *Zur Kinetik der Anlaßvorgänge im Stahl.* Vff. untersuchen die Anlaßvorgänge durch elektr. Widerstandsmessung u. Dichtemessung in Abhängigkeit von ihrem zeitlichen Verlauf zwischen 78 u. 360° u. kommen zu folgenden bemerkenswerten Feststellungen: 1. Die Geschwindigkeit des Anlaßvorgangs hängt stark von der Temp. ab. Der Temperaturkoeffizient liegt zwischen 2 u. 2,5, entspricht also den bei chem. Rkk. in homogener Phase beobachteten, während der Temperaturkoeffizient von Diffusionsvorgängen meist unter 1,5 liegt. Die Geschwindigkeit ist aber nicht abhängig von der Abschrecktemp. (falls sie eine Temp. innerhalb des γ-Mischkrystallfeldes ist), von der Erhitzungszeit auf Abschrecktemp. u. innerhalb bestimmter Grenzen vom Kohlenstoffgehalt. — 2. Der Anlaßvorgang führt stets zu demselben Endpunkt, der bei tiefen Tempp. allerdings erst nach Monaten erreicht wird. — 3. Der Anlaßvorgang läßt sich durch ein kinet. Gesetz: $-dc/dt = Kc^{10}$ darstellen. Hieraus wird auf das Vorhandensein eines hochkohlenstoffhaltigen Eisencarbides (FeC_{8-10}) im Osmondit geschlossen. — 4. Dichtemessungen während des Anlaßvorganges führten zu dem Ergebnis, daß der Austenit beim Anlassen über den Martensit in den Osmondit übergeht. — 5. Ein elektrolyt. Auflösungsvers. scheint darauf hinzuweisen, daß

der Kohlenstoff im Martensit atomdispers gelöst ist. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **134**. 137—71. Frankfurt a. M., Univ.) JUNGBLUTH.

W. Freytag und **W. Jenge**, *Über Bor-Kohlenstoffstähle.* Vff. bieten zunächst eine Übersicht über die vorliegende Literatur. Sie untersuchen dann 4 Reihen *Borstähle* mit 0,3, 0,5, 0,6 u. 0,9% C u. zwischen 0 u. 3% steigenden B-Gehalten. Der B-Zusatz erfolgt durch Ferrobor mit 20% B u. 6,8% Al. Sie stellen fest: 1. Mit steigendem B-Zusatz nimmt die Neigung zum Lunkern zu. 2. Proben mit über 0,8% B waren nicht schmiedbar. Für die übrigen lag die günstigste Schmiedetemp. bei guter Rotglut. 3. Bis 1% B wird die Höhe der Perlitumwandlung nicht beeinflußt. 4. Bei geglühtem Material tritt bei geringem C-Gehalte (0,3% C) bereits bei geringem B-Gehalte (0,1% B) eine schwache, bei hohem B-Gehalte (0,8% B) eine stärkere Steigerung der Brinellhärte ein. Bei hohem C-Gehalte tritt die erste Härtesteigerung erst von etwa 0,5% B ab ein. 5. Eine bedeutsamere Festigkeitssteigerung bei den geglühten schmiedbaren Borstählen ist nicht festzustellen. Bei 0,8% B tritt eine Verschlechterung ein, das Material wird spröde. 6. Abgelöschte schmiedbare Borstähle erlitten eine Steigung der Bruchfestigkeit bei starkem Abfall der Dehnung. 7. Gefügeunterss. machten es wahrscheinlich, daß in untereutektoiden Stählen das Bor in den Perlit eintritt, dessen Menge vergrößert u. ihm einen zementitartigen Charakter gibt. (Mitt. a. d. Vers.-Anst. d. Dortmunder Union **1922**. 9—21. Sep.) JUNGBLUTH.

P. Oberhoffer, **K. Daeves** und **F. Rapatz**, *Nachprüfung der Löslichkeitslinien für Kohlenstoff in Chrom- und Wolframstählen.* OBERHOFFER u. DAEVES (Stahl u. Eisen **40**. 1515; C. **1921**. II. 731) fanden für *Cr- u. W-Stähle* im Dreistoffdiagramm je eine Grenzlinie für die Löslichkeitsgrenze des C im γ-Eisen. Vff. prüfen die Lage dieser Linie mit Hilfe der „stetigen Gefügeanalyse" nach. Sie finden diesmal je 2 Linien, von denen die eine die Verschiebung des Perlitpunktes, die andere die Verschiebung des Punktes beendeter Löslichkeit des C im γ-Eisen darstellt. Im System Fe-Cr-C laufen die beiden Linien von etwa 0,9% C u. 0% Cr nach etwa 0,1% C u. 14% Cr, bezw. 1,7% C u. 0% Cr nach etwa 0,5% C u. 15,5% Cr, im System Fe-W-C von etwa 0,9% C u. 0% W nach etwa 0,1% C u. 12% W bezw. 1,7% C u. 0% W nach etwa 0,4% C u. 13,5% W. (Stahl u. Eisen **44**. 432—35.) JUNGBLUTH.

A. Campion, *Halbstahl.* Die Vorteile u. Nachteile, Eigenschaften, Darst. u. Wärmebehandlung werden kurz besprochen. (Metal Ind. [London] **24**. 357—58. 381—82. Glasgow.) WILKE.

Thomas Martin, *Die Zugfestigkeiten von Aluminium bei hohen Temperaturen.* Die Zugfestigkeiten zweier Al-Sorten zeigen im vollangelassenen (fully annealed) Zustand bis zu Tempp. in der Nähe des F. eine gleichmäßige Abnahme der Festigkeit des Metalles verbunden mit einem entsprechenden Anwachsen der Geschmeidigkeit bis 325°. Bei dieser Temp. tritt eine deutliche Änderung in den mechan. Eigenschaften — wie sie durch die Ungleichheit der Zugfestigkeits- u. anderer Kurven gezeigt wird — ein, die einem plötzlichen Anwachsen der Rekrystallisation zuzuschreiben ist. Die Verss. an kaltbearbeitetem Material zeigen, daß die durch die Kaltbearbeitung zugefügte Festigkeit bis 200° erhalten bleibt. Über dieser Temp. verliert sich diese Festigkeit so stark, daß die Verss. an vorher vollkommen angelassenem Material nur brauchbare Werte geben. Die Verss. zeigen die Wichtigkeit quantitativer Beobachtungen der Zeit u. Temperaturbedingungen des Anlassens als Grundlage der Best. der Zugfestigkeit bei höherer Temp. Die Unterss. an Handelsaluminium (98,87% Al, 0,79% Fe u. 0,34% Si) beweisen, daß die Verunreinigungen das Metall bei allen Tempp. fester, aber auch weniger weich machen, während das merkliche Anwachsen der Duktilität rund 75° höher einsetzt. Die Verss. mit langsamem (0,9 cm/Min.) sowie schnellem (2,7 cm/Min.) Zug lassen er-

kennen, daß die Zugfestigkeiten bei allen Tempp. beim schnellen Zug größer als beim langsamen sind, der Unterschied steigt mit der Temp. Die Zugfestigkeit kann bei 300°, — Al-Kessel werden hauptsächlich bei dieser Temp. benutzt — durch Verdreifachung der Zugschnelligkeit um mehr als 10% erhöht werden. Die Ergebnisse erhärten, daß der Zeitfaktor bei Unterss. innerhalb hoher Tempp. von größerer Wichtigkeit ist, als bisher angenommen wurde, u. lassen Zweifel an der Richtigkeit der Zugwerte der Metalle bei höheren Tempp., wenn sie in der gewöhnlichen Weise ausgeführt werden, zu. Besondere Methoden müssen bei höherer als Lufttempp. beim Al angewandt werden. (Metal Ind. [London] **24**. 351—54. 377—78. 388.) WILKE.

G. W. Vinal und **G. N. Schramm**, *Das Anlaufen und Reinigen von Silber.* Das Anlaufen von Ag wird durch B. eines Sulfithäutchens mit charakterist. Farben bedingt. Die Wrkg. von H_2S-Gas bei Entstehung der Anlauffarbe ist relativ gering in Abwesenheit von Feuchtigkeit. Schon die Ggw. kleiner Mengen Feuchtigkeit oder SO_2 beschleunigen das Anlaufen stark; es wird auch durch Ggw. bestimmter Häutchen, wie Seife, die auf der Ag-Oberfläche sein können, beschleunigt. Die Bedingungen zum reproduzierbaren Anlaufen wurden gefunden u. das Gewicht sowie die Stärke des Anlaufhäutchens bestimmt. (Metal Ind. [New York] **22**. 15 bis 17. 110—111. Bureau of Standards.) WILKE.

Leslie Aitchison, *Leichtmetalle für Kolben und Kurbelstangen.* Zuerst werden die Materialien u. Eigenschaften der Gußkolben von Automobilen besprochen. Die Zugfestigkeiten, D. u. Dehnung von Al-Cu-, Al-Zn-, Al-Si-, Al Zn-Cu-, der „Y"- u. der Mg-Legierungen bei Zimmertemp. sowie bei 350°, der durchschnittlichen Kolbentemp. bei Automobilen, sowie die therm. Leitfähigkeit u. die therm. Ausdehnung u. das „Wachsen" werden an vielen Tabellen gezeigt. Durch 3-stdg. Anlassen auf 400° werden alle die Fehlerursachen vermieden, die das öftere Versagen der Gußstücke manchmal bewirkt haben. Der Schmelzbereich der Legierungen sowie einige Gußfragen werden besprochen. Als beste Legierungen für obigen Zweck werden empfohlen: 1. Al + 13% Cu, 2. Al + 8% Cu, 3. Al + 3% Cu + 13% Zn, 4. Al + 10% Si, 5. Al + 13% Si, 6. Mg + 6% Al, 7. Mg + 13% Cu u. 8. „Y"-Legierung. Die Eigenschaften der Legierungen werden tabellarisch verglichen. (Metal Ind. [London] **24**. 424—25. 447—49. 470—73.) WILKE.

N. S. Otey, *Zugversuch an dünnen Metallblechen.* Vf. gibt neue Einspannvorrichtungen an, die genaue Ergebnisse von Duralumin- u. Legierungsstahlblechen ermöglichen. (Iron Age **113** 1008—9. Philadelphia, Naval Aircraft Factory.) WI.

E. H. Schulz, *Versagen von Material infolge kritischer Reckwirkung und Erhitzung.* Schrauben gingen durch krit. Kaltbearbeitung während des Anstauchens des Kopfes u. nachfolgender Glühung (Rekrystallisation) zu Bruch. (Mitt. a. d. Vers. Anst. d. Dortmunder Union **1922**. 31—32. Sep.) JUNGBLUTH.

E. H. Schulz und **W. Freytag**, *Untersuchungen über die Rotbrüchigkeit von Schweißeisen.* Vff. stellen fest, daß in *Schweißeisen* (C 0,5—1%; Si 0,8%; Mn 0,2 bis 0,4%; P 0,1—0,27%; S 0,01—0,016%; Cu 0,2—0,57%) bei Biegeproben ein Zusammenhang des Rotbruchs mit der Materialzusammensetzung, insbesondere mit dem hohen Cu-Gehalt nicht nachweisbar ist. Wohl aber befördert eine hohe Biegetemp., 950° u. darüber, sowie eine zu niedrige Biegetemp., 750°, den Rotbruch. Ein allmähliches Biegen wirkt günstiger als ein stoßweises. (Mitt. a. d. Vers.-Anst. d. Dortmunder Union **1922**. 26—30. Sep.) JUNGBLUTH.

H. I. Coe, *Das Verhalten der Metalle unter Druck.* (Iron Age **113**. 996—99. — C. **1924**. I. 241.) WILKE.

A. Spittle, *Fabrikation von Messing- und Kupferblechen und nahtlos gezogenen Rohren.* Die Fabrikationen der As-, Cu- u. der Messingrohre (70 : 30 oder $66^2/_3$: $33^1/_3$)

werden eingehend beschrieben u. sind reich illustriert. (Metal Ind. [London] 24. 375—76. 399—402. 427—30.) WILKE.

A. Portevin, *Oxydierende Flußmittel beim Schmelzen von Nichteisenmetallen.* Vf. beschreibt den günstigen Einfluß oxydierender Zuschläge, die die sonst durch reduzierende Gase entstehenden Hohlräume, wie es bei Mehrzahl von Bronzegüssen beobachtet wurde, verhindern. Im vorliegendem Falle benutzte Vf., da eine Bronze mit 3% Pb (88% Cu, 6% Sn u. 3% Zn) hergestellt werden sollte, 0,05% Pb_3O_4; alle nachteiligen Hohlräume verschwanden. Der mehrjährige Erfolg dieser Arbeitsweise bestätigt die obige Theorie. (Metal Ind. [London] 24. 421—22.) WILKE.

Walter Rosenhain und S. L. Archbutt, *Der Gebrauch von Flußmitteln beim Schmelzen von Aluminium und seinen Legierungen.* Beim Schmelzen von Al vermeidet man im allgemeinen einen Zuschlag, die Oxydation wird durch geeignetes Schmelzen möglichst hintangehalten. In einigen Fällen, wo man einen Zuschlag zur Entfernung der Oxydhaut benutzen soll, haben sich folgende Mischungen bewährt: 40% Kryolith u. 60% KCl, 85% NaCl u. 15% CaF_2 u. die Handelsmarken „Alpax" u. „Silumin" (Metal Ind. [London] 24. 419—21.) WILKE.

R. Genders und M. A. Haughton, *Der Gebrauch von Zuschlägen in der Messingschmelzerei.* Die Zuschläge haben die Aufgabe, die Oxydation des Gutes während der Herst. zu verhindern u. die Verunreinigungen abzusondern. Vff. suchten festzustellen, in welcher Form das ZnO im Messing sich befindet, u. des Verh. einiger bekannter Zuschläge zu untersuchen. Diese vorläufigen Unterss. ergaben, daß ein großer Teil des während des Schmelzens entstandenen ZnO schnell zur Oberfläche emporsteigt. Das suspendierte ZnO kann größtenteils durch Einrühren eines geeigneten Zuschlages wie Borax oder Glas entfernt werden. Möglicherweise kann dann noch eine geringe Menge im feinen Suspensionsstadium zurückbleiben, die schwer zu entfernen ist; fraglich ist es aber, ob Messing durch diese geringen Mengen merklich beeinflußt wird. Die bisherigen Beobachtungen haben ergeben, daß bei der üblichen Messingherst. die im Metall vorhandenen Einschlüsse nicht allein von im fl. Metall suspendierten Stoffen, sondern auch von der Oberfläche des Bades herrühren, wie auch die Oxydation des Metalles beim Gießen eine weitere Quelle für Einschlüsse sein kann. Trotzdem sind die Einschlüsse beim Messing nicht häufiger wie beim gewöhnlichen Stahl. (Metal Ind. [London] 24. 422—23.) WILKE.

—, *Graphit für Messingschmelztiegel.* Aus den 2 Erwiderungen (Metal Ind. [New York] 22. 26) zu der gleichnamigen Arbeit des Bureau of Mines (Metal Ind. [New York] 21. 477; C. 1924. I. 1072) sowie aus dem Interview mit JONATHAN BARTLEY folgt, daß die zu den Verss. benutzten Materialien — da sie aus der Kriegszeit stammen — keine vollwertigen Stücke ihrer Art darstellen u. sich daraus die gegenteilige Erfahrung der Praxis erklärt. (Metal Ind. [New York] 22. 59.) WILKE.

William J. Reardon, *Gießen von Metallen.* Einige Gießereifragen werden besprochen. Zum Gießen von Weißmetallen in Bronzeformen benutzt man am besten Al-Bronze (90% Cu, 10% Al) u. eine billige Mischung von 90% Pb u. 10% Sb. Es werden Zeichnungen der Formen gegeben. Für Bronzeröhren ist eine empfehlenswerte Gußlegierung 85,25% Cu, 8% Sn, 0,75% Pb u. 4% Zn. Es wird dann der Bronzeguß in Kohleformen, das Gießen von Bronzegetrieben u. die Ursachen des Springens von Messinggußstücken besprochen. — Die Legierung mit 84% Cu, 13% Sn, 1½% Zn, ½% Pb u. 1% von 15% Phosphor-Cu wird zum Gießen für Hochdruckpumpen empfohlen. Das Cu wird unter einer Holzkohlendecke eingeschmolzen, bei 1155° werden 227 g des Phosphor-Cu u. kleine Mengen Sn zugegeben u. nach jedem Sn-Zusatz gut durchgerührt. Dann folgt das Zn unter weiterem Umrühren u. der Rest des Phosphor-Cu. Unter guten Bedingungen gegossenes Metall widersteht hohem hydraul. Drucke. (Metal Ind. [New York] 22. 7—8. 64. 103.) WILKE.

Charles H. Proctor, *Ätzen.* Die üblichen Methoden des Ätzens von Handelsmarken auf Stahl u. geschmiedete Klingen werden besprochen. Verd. HF oder HCl werden bei Al-Waren empfohlen. (Metal Ind. [New York] **22.** 113.) WILKE.

Alex. C. Tucker, *Das Färben der Metalle.* (Metal Ind. [New York] **21.** 402—4 1923. — C. **1924.** I. 1262). RÜHLE.

William Voss, *Fehler an vernickelten Gegenständen.* Die Ursachen der Fehler nicht einwandfreier Vernickelungen werden vollständig aufgeführt u. die dazu nötigen Gegenmaßnahmen zu ihrer Beseitigung angegeben. (Metal Ind. [New York] **22.** 66—67. 153—54.) WILKE.

B. Haas, *Über das verschiedentliche Verhalten der Verzinnungskessel.* (Metall **1924.** 61—62.) BEHRLE.

B. Haas, *Welche Schäden kann unsachgemäße Anwendung von Zinnoxyd in der Emailletechnik verursachen?* Es ist nicht einerlei, in welcher Mehlfeinheit, in welcher Gleichmäßigkeit u. Menge, u. in welcher Beschaffenheit die einzelnen Bestandteile des Emails vermengt u. gebrannt werden. So bestehen z. B. in der Wrkg. von krystallisiertem u. gebranntem Borax wesentliche u. sehr scharf vortretende Abweichungen, was teilweise unbekannt ist. (Metall **1924.** 53—54.) WILKE.

W. E. Hughes, *Untersuchungen über galvanische Metallabscheidung.* III. *Zusatzmittel. Ihre Anwendung in der Praxis.* (II. vgl. Metal Ind. [London] **24.** 154; C. **1924.** I. 2540.) Die Bezeichnung Zusatzmittel wird definiert, sowie die Betrachtung vom prakt. wie theoret. Standpunkte erläutert. Bekannte Tatsachen des Gebrauches in der Praxis, insbesondere die Menge des Mittels, der Verbrauch während der Elektrolyse, die Wrkgg. auf Reinheit, physikal. Eigenschaften u. Struktur der Ndd., sowie der Einfluß anderer Badkomponenten auf die Wrkgg. des Zusatzmittels werden ausführlich wiedergegeben. (Metall Ind. [London] **24.** 345—47. 369—72. 393 bis 395. 417—19.) WILKE.

H. T. Roberts, *Polieren von Aluminiumgußstücken.* Genauere Angaben der benutzten Materialien u. App. (Metal Ind. [London] **24.** 306.) WILKE.

J. F. Thompson und **R. J. Mc Kay**, *Die Beobachtung der Bewegung und Belüftung bei Korrosionsversuchen.* Genaue u. einwandfreie Ergebnisse werden bei Korrosionsverss. in Fl. nur erhalten, wenn die Belüftung der Korrosionsfl. u. die Bewegung relativ zum Korrosionskörper quantitativ kontrolliert werden. Eine Untersuchungsmethode, die reproduzierbare Werte innerhalb 5% ergibt, wird angegeben. Aus einer großen Anzahl von Ergebnissen folgt ein Anwachsen der Korrosion um 500% von Luft freier zu mit Luft gesätt. Lsg. u. um 600% von verhältnismäßig ruhiger Lsg. zu Lsg. mit 15 cm in Bewegung in der Sek. Die Übereinstimmung der Verss. war bei quantitativer Kontrolle der Variablen mit 5% Genauigkeit. (Ind. and Engin. Chem. **15.** 1114—18. 1923. New York, International Nickel Co.) WILKE.

Clevenger & Caron, Boston, übert. von: **Martinus Hendricus Caron**, Den Haag, *Aufbereitung von Nickel- und Kobalterzen.* Die Erze werden reduzierend geröstet, in sauerstoffreier Atm. abgekühlt, mit Lsgg. von Ammoniumsalzen ausgezogen u. die Lsgg. dest., um flüchtige Ammoniumverbb. bezw. NH_3 auszutreiben. (A. P. **1487145** vom 25/5. 1923, ausg. 18/3. 1924.) KÜHLING.

Grasselli Chemical Company, übert. von: **Edward A. Taylor** und **Glenn A. Keep**, Cleveland, *Behandeln von Schwefelzinkerzen.* Die Erze werden mit einer h. wss. Lsg. ausgelaugt, welche mindestens die dem vorhandenen Zn äquivalente Menge H_2SO_4 enthält. (A. P. **1487285** vom 9/1. 1920, ausg. 18/3. 1924.) KÜ.

Metals Recovery Company, New York, übert. von: **Rollin A. Pallanch**, Victor, Colo., *Konzentrieren gemischter sulfidischer Erze.* ZnS u. PbS in Mischung enthaltende Erze werden in Ggw. von $CaSO_4$ einem Schaumschwimmprozeß unterworfen,

wodurch im Schaum ein Konzentrat von PbS gewonnen wird. (A. P. 1486297 vom 7/7. 1922, ausg. 11/3. 1924.) OELKER.

Pacific Coast Borax Company, Nevada, übert. von: **Clarence M. Rasor**, Los Angeles, Calif., *Trennung des Colemanits von seiner Gangart.* Das Mineral ($Ca_2B_6O_{11} + 5H_2O$) wird zunächst calciniert, wobei es zu einer pulverartigen M. zerfällt. Aus dieser entfernt man durch Sieben die gröberen Gangartteilchen u. unterwirft dann die verbleibende Mischung der feineren Gangart- u. Colemanitteilchen zwecks ihrer Trennung einem Schwimmverf. (A. P. 1487806 vom 13/6. 1921, ausg. 25/3. 1924) OELKER.

Luckenbach Processes Inc., San Francisco, übert. von: **Royer Luckenbach**, Brooklyn, Schaumschwimmverfahren. Ein Erzbrei wird innig vermischt mit einer teerartigen M. oder deren alkoh.- oder aceton.-alkoh. Auflösung, die Mischung in üblicher Weise mit Luftblasen behandelt u. der entstehende Schaum vom Rückstand getrennt. Die teerige M. wird durch trockne oder Dampfdest. von „Fettholz" gewonnen, einem in wasserarmen Teilen der V. St. A. wachsenden immergrünen Strauch. (A. P. 1425327 vom 9/2. 1920, ausg. 8/8. 1922.) KÜHLING.

Metals Recovery Company, New York, übert. von: **Alfred Schwarz**, Joplin, *Herstellung von Schwimmitteln zur Erzanreicherung.* Rohkreosot, Kohlen- oder Holzteer, Harze, Harzöle o. dgl. werden mit k. oder h. W. ausgezogen oder in der Weise auf wasserl. Bestandteile verarbeitet, daß sie mit verd. Alkalien ausgezogen u. die Lsgg. neutralisiert werden. Die von den unl. Bestandteilen befreiten Lsgg. werden für sich oder in Gemeinschaft mit geringen Mengen der unl. Teile als Schwimmittel beim selektiven Schaumschwimmverf. verwendet. (A. P. 1427232 vom 6/3. 1917, ausg. 29/8. 1922.) KÜHLING.

H. Skappel, Peking, *Metallgewinnung* aus Schwefel, Se, Te, As, Sb u. dgl. enthaltenden Erzen, Matten o. dgl., z. B. Blenden. Die Rohstoffe werden zu diesem Zweck mit einem Element, vorzugsweise einem Metall, behandelt, welches größere Affinität zu Schwefel, Se usw. besitzt als das zu gewinnende Metall. Z. B. werden Blei, Blenden o. dgl. mittels unreinen eisenhaltigen Al, welches z. B. aus Bauxit, Ton o. dgl. gewonnen wurde, Si, Ti, Mn, Cr, W oder V reduziert. Die erhaltenen Sulfide werden zwecks Gewinnung des in ihnen enthaltenen Metalls in reinem Zustande elektrolysiert oder in anderer Weise zerlegt. Bei der Red. von Zinkblende mittels eisenhaltigen Al dest. Zn u. es hinterbleibt Al_2S_3 neben Ferrosilicium. Das Al_2S_3 wird entweder elektrolysiert oder mit Alkalisulfid u. Zn auf eine unterhalb des Siedepunkts des Zn liegende Temp. erhitzt, wobei eine Zinkaluminiumlegierung entsteht, welche durch Abdestillieren des Zn zerlegt wird. (E. P. 211883 vom 21/2. 1924, Auszug veröff. 24/4. 1924. Prior. 26/2. 1923.) KÜ.

H. Skappel, Peking, *Behandeln metallhaltiger Massen.* Zwecks Abscheidung von Bestandteilen in krystallin. oder anderer Form werden Sulfide, Selenide, Telluride, Arsenide, Phosphide, Carbide u. dgl. von Metalle enthaltenden Erzen, Konzentraten, Schmelzen u. dgl. mit Sulfiden behandelt, vorzugsweise verschmolzen, wobei die zu gewinnenden Stoffe beim Erkalten sich abscheiden u. beim Erstarren der M. durch den Bestandteil, welcher den niedrigsten F. besitzt, verkittet werden. Dieses Gemisch wird dann gepulvert u. mechan., magnet., naß, trocken o. dgl. geschieden. Es kann zweckmäßig sein, der M. NaCl zuzusetzen; auch empfiehlt es sich zuweilen, den vorhandenen Schwefel bezw. das As während des Schmelzens ganz oder teilweise zu entfernen. Pyrite mit geringem Gehalt an Cu werden zwecks Ausscheidung des Cu mit etwa 1% Na_2S verschmolzen u. dann mit W. u. Luft behandelt. Molybdänsulfid wird von Cu u. Bi durch Behandeln mit FeS u. Na_2S befreit usw. Oxyd. Erze können dem gleichen Verf. unterworfen werden, wenn die Oxyde zunächst in Sulfide verwandelt worden sind. (E. P. 211895 vom 26/2. 1924, Auszug veröff. 24/4. 1924. Prior. 26/2. 1923.) KÜHLING.

unterhalb des zu härtenden Gegenstandes mündet. Die Anordnung gestattet eine genaue Regelung der Härtungstempp., auch werden Verluste an Fl. vermieden. (E. P. 211441 vom 6/10. 1923, Auszug veröff. 9/4. 1924. Prior. 13/2. 1923. Zus. zu E. P. 195147.) KÜHLING.

Franz Juretzka, Breslau, und **Elektrothermische Metallgesellschaft m. b. H**, Charlottenburg, *Verblasen von Zink enthaltenden Massen* unter Trennung in eine Vor- u. eine Fertigblasperiode, dad. gek., daß einerseits die Erzeugnisse der Vorblase-, andererseits die Erzeugnisse der Fertigblasperiode in getrennten Filtern aufgefangen werden. — Als Filterstoff für die Vorblaseperiode kann eine beliebige inerte M. verwendet werden, bei der eine Beeinflussung durch vorhandenen Wasserdampf u. CO_2 bedeutungslos ist. (D. R. P. 394967 Kl. 40a vom 24/12. 1922, ausg. 13/5. 1924.) KÜHLING.

L. H. Diehl, Darmstadt, *Aufbereitung zinkhaltiger Stoffe.* Zn neben Fe enthaltende Erze, Schlacken o. dgl. werden unter Zusatz eines Chlorids, von Koks u. CaO im Kupolofen o. dgl. geglüht. Dabei verflüchtigt sich bas. $ZnCl_2$, das in einer stark verd. Lsg. von $Ca(OH)_2$ aufgefangen u. mit CO_2 behandelt wird. (E. P. 211215 vom 14/11. 1922, ausg. 13/3. 1924. Zus. zu E. P. 170100; C. 1922. II. 263.) KÜ.

Filip Tharaldsen, Kristiania, *Elektrothermische Gewinnung von Zink.* (D. R. P. 395105 Kl. 40c vom 15/11. 1921, ausg. 9/5. 1924. — C. 1924. I. 443.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Company, New York, übert. von: **Clarence P. Linville**, Elizabeth, *Elektrolytzinn.* Der Sn u. Pb enthaltende Rohstoff wird in H_2SiF_6 gel., soviel H_2SO_4 zugefügt, daß das Pb gefällt wird, u. ein Stoff beigemischt, der mit der überschüssigen H_2SO_4 freie HCl bildet, worauf die M. elektrolysiert wird. (A. P. 1487111 vom 30/12. 1920, ausg. 18/3. 1924) KÜHLING.

American Smelting and Refining Company, New York, übert. von: **James Robert Stack**, Perth Amboy, *Elektrolytische Reinigung von Zinn.* Das zu reinigende Sn dient als Anode, als Elektrolyt wird eine schwefelsaure Lsg. von Sn benutzt, welche einen Stoff enthält, der im Rohzinn enthaltenes Pb in eine unl. Verb. verwandelt. (A. P. 1487124 vom 30/12. 1920, ausg. 18/3. 1924.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Company, New York, übert. von: **Harry H. Alexander**, Westfield, *Reinigen von Zinn* durch Elektrolyse, wobei das zu reinigende Sn als Anode benutzt u. ein aus einem Lösungsm. für Sn u. Pb bestehender Elektrolyt verwendet wird, der einen Überschuß eines Stoffes enthält, welcher Pb in Form einer unl. Verb. fällt. (A. P. 1487136 vom 30/12. 1920, ausg. 18/3. 1924.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Company, New York, übert. von: **Harry H. Alexander**, Westfield, *Gewinnung von Zinn.* Konzentrate u. andere Sn enthaltende MM. werden gepulvert, geröstet, um vorhandenen Schwefel, As u. Sb teilweise zu entfernen, mit einem Bindemittel u. einem C-haltigen sowie einem Stoff gemischt, welcher sich mit dem Rest des Schwefels verbindet, befeuchtet u. gesintert. Die gesinterte M. wird mit einem SiO_2 enthaltenden Flußmittel, CaO, einer Sn-Fe-Legierung u. einem Brennstoff gemischt u. im Hochofen verschmolzen. (A. P. P. 1487132 u. 1487134 vom 25/10. 1920, ausg. 18/3. 1924.) KÜHLING.

Nathaniel B. Ankerman, Lakewood, V. St. A., *Wiedergewinnen von Silber aus photographischen und anderen Bädern.* Je 2 längere Platten aus Cu u. je eine kürzere Platte aus Zn werden nebeneinander angeordnet u. zwischen diese u. jeder der folgenden gleichen Anordnungen eine Platte aus porigem, nicht leitendem Stoff, Papier, Holz o. dgl. geschaltet. Die ganze Anordnung wird mit Holzdeckel u. -boden versehen u. verschraubt u. in das zu entsilbernde Bad gelegt. Das Ag schlägt sich vorzugsweise in der nicht leitenden Zwischenschicht nieder. (A. P. 1425935 vom 31/5. 1919, ausg. 15/8. 1922) KÜHLING.

William E. Greenawalt, Denver, V. St. A., *Aufbereitung von Kupfererzen.* Die Erze werden mit einem Lösungsm. für Cu behandelt, aus der Lsg. CuS gefällt, letzteres abgetrennt u. mit einer Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ behandelt, wobei eine Lsg. entsteht, welche $CuSO_4$ u. $FeSO_4$ enthält. Diese Lsg. wird elektrolysiert, um das Cu als Metall zu erhalten u. das $FeSO_4$ in $Fe_2(SO_4)_3$ zurückzuverwandeln u. zum Lösen weiterer Mengen von CuS zu verwenden (A. P. **1489121** vom 10/5. 1920, ausg. 1/4. 1924.) KÜHLING.

A. J. Moxham, New York, *Aufarbeitung von Eisenerzen.* Die Erze werden mit H_2SO_4 von 1,35—1,45 D. behandelt, die Lsg. von der ungel. bleibenden SiO_2 abgetrennt, zur Trockne verdampft u. entweder bis zur völligen Zers. der Sulfate in Metalloxyd u. SO_3 oder nur auf etwa 650° erhitzt, wobei die Sulfate des Fe u. Al zersetzt werden, $NiSO_4$ u. $MnSO_4$ dagegen unverändert bleiben. In letzterem Fall wird mit W. u. die Lsg. mit Oxalsäure behandelt, wodurch Nickel gefällt wird. Das Filtrat von diesem Nd. wird zur Trockne verdampft u. der Rückstand bis zur Zers. in Manganoxyd u. SO_3 erhitzt. Der Fe_2O_3, Al_2O_3 u. gegebenenfalls Phosphat enthaltende Rückstand des ausgelaugten Glüherzeugnisses wird nach Zusatz von Na_2CO_3 geglüht u. nach dem Erkalten mit W. ausgezogen, wobei eine Natriumaluminat u. -phosphat enthaltende Lsg. entsteht, welche durch CO_2 zerlegt wird, u. Fe_2O_3 zurückbleibt. Letzteres wird zweckmäßig auf Fe oder Stahl verarbeitet. (E. P. **211536** vom 24/10. 1922, ausg. 20/3. 1924.) KÜHLING.

J. P. Laffey, Wilmington, übert. von: **Arthur J. Moxham**, Odessa, V. St. A., *Eisengewinnung aus Erzen.* Die Erze werden mit einer geeigneten Säure behandelt, die erhaltene Eisensalzlsg. von der SiO_2 u. dgl. getrennt, das Fe als Hydroxyd gefällt, in Fe_2O_3 u. letzteres durch Red. in Metall verwandelt. (A. PP. **1489360** vom 7/6. 1919 u. **1489361** vom 26/3. 1920, ausg. 8/4. 1924.) KÜHLING.

American Smelting and Refining Company, New York, übert. von: **Harry H. Alexander**, Westfield, *Gewinnung von Zinneisenlegierungen.* Sn u. Fe enthaltende Schlacken werden entweder mit CaO gemischt u. gesintert, worauf die gesinterte M. mit einem Flußmittel u. einem Brennstoff gemischt u. im Hochofen niedergeschlagen wird, oder die Schlacken niedergeschmolzen, unter Rühren mit einem Reduktionsmittel versetzt u. der nicht reduzierte Teil von der entstandenen Legierung getrennt. (A. PP. **1487133** u. **1487135** vom 25/10. 1920, ausg. 18/3. 1924.) KÜHLING.

Société Anonyme de Commentry, Fourchambault & Decazeville, übert. von: **Pierre Girin**, Paris, *Legierungen*, enthaltend außer Fe 25—40% Ni, 10 bis 15% Cr, 0,5—1% Mn u. 0,3—1% C. Die Legierungen sind beständig gegen oxydierende Einflüsse, überhitzten Dampf sowie h. u. feuchte Gase u. besitzen hohe mechan. Widerstandsfähigkeit. (A. P. **1489243** vom 9/12. 1918, ausg. 8/4. 1924.) KÜHLING.

Carpenter Steel Company, Reading, übert. von: **Berton H. de Long**, Sinking Spring, und **Frank R. Palmer**, Reading, V. St. A., *Nicht rostende Eisenlegierungen*, welche 8—60% Cr, bis zu 3,5% C u. 0,5—10% Cu enthalten. (A. P. **1489429** vom 6/8. 1921, ausg. 8/4. 1924.) KÜHLING.

Walter Birkett Hamilton, Birkdale und **Thomas Allen Evans**, Manchester, *Herstellung von rostfreiem Stahl.* (D. R. P. **394853** Kl. 18b vom 11/11. 1921, ausg. 12/5. 1924. E. Prior. 4/12. 1920. — C. **1924**. I. 2628.) KÜHLING.

Anthony J. Freitas, Erie, V. St. A., *Behandeln von Stahl.* Zu dem geschmolzenen Stahl wird $Fe(CN)_6K_4$, ein Al enthaltender Stoff u. Kohle gefügt. (A. P. **1489118** vom 12/1. 1921, ausg. 1/4. 1924.) KÜHLING.

Compagnie des Forges de Châtillon, Commentry et Neuves-Maisons, Paris, *Härten von Stahl.* Die Härtung wird in einem mit Überlauf versehenen Behälter vorgenommen, dem die Härtungsfl. durch ein Hahnrohr zugeführt wird, welches

R. T. Leighton, Hove, und **F. Demel**, Twickenham, England, *Gewinnung von Blattgold.* Ein Metall-, vorzugsweise Silberband, welches als Kathode dient, wird so über die Oberfläche eines goldhaltigen Elektrolyten, zweckmäßig Lsg. goldcyanwasserstoffsauren Kaliums, geführt, daß der Elektrolyt nur mit der unteren Fläche des Bandes in Berührung kommt. Nach dem Verlassen des Elektrolysiergefäßes wird das Band über Rollen durch eine Waschfl., dann über eine geheizte Trockentrommel geführt u schließlich aufgewickelt. Als Anode dient eine gelochte Platte, unter der ein Rührwerk angeordnet ist. Die am Metallbande haftenden Teile des Elektrolyten werden aus einem Tropfgefäß ersetzt. — Das Erzeugnis wird durch ein Säurebad geführt, in welchem das Trägermetall gel. wird, dann in einem weiteren Bad mit W. u. in einem letzten Bad mit CH_3OH o. dgl. gewaschen, schließlich auf elektr. geheizten Kohleplatten getrocknet u. zwischen Papier gelegt. (**E. PP. 211539** u. **211540** vom 26/10. 1922, ausg. 20/3. 1924.) KÜHLING.

Hans Bardt, Santiago de Chile, *Abscheidung von Edelmetallen aus ihren Lösungen.* (**D. R. P. 395511** Kl. 12n vom 8/9. 1921, ausg. 19/5. 1924. Zus. zu D. R. P. 352783; C. 1922. IV. 132. — C. **1923**. IV. 286.) KAUSCH.

Fried. Krupp Akt.-Ges. (Erfinder: **Benno Strauß**), Essen-Ruhr, *Gegenstände (Gefäße, Rohre, Maschinenteile usw.), die hohe Widerstandsfähigkeit gegen Korrosion durch Chlorammoniumlösungen erfordern.* (**D. R. P. 395044** Kl. 18b vom 3/8. 1922, ausg. 13/5. 1924. — C. **1924**. I. 104 [E. P. 201914]) KÜHLING.

Niedersachsenwerke Akt.-Ges., Lamspringe, *Herstellung von Metallüberzügen auf Aluminium* durch Eintauchen in eine alkal. u. cyanhaltige Metallsalzlsg., dad. gek., daß das Werkstück in ein Bad getaucht wird, welches folgende Zus. hat: 10 l W., 200 g Cyankupferkalium, 100 g Cyanzinknatron, 100 g weinsaures Kalinatron, 150 g Na_2CO_3, 250 g Na_2SO_4, 50 ccm Salmiakgeist, 0,91 u. 110 ccm NaOH 50° Bé. — Vor- u. Nachbehandlung der Gegenstände ist unnötig. Beim Eintauchen in die sd. Lsg. überziehen sie sich sofort mit Messing, später mit Cu. (**D. R. P. 392598** Kl. 48b vom 5/4. 1922, ausg. 10/5. 1924.) KÜHLING.

Willis G. Waldo, Washington, übert. von: **Samuel Peacock**, Wheeling, *Aluminiumüberzüge auf Stahlblech.* Das zu bedeckende Stahlblech wird durch ein auf mehr als 700° erhitztes Bad von geschmolzenem Al gezogen u. gleichzeitig ein elektr. Strom durch das Bad zu dem Blech geleitet. Innerhalb u. außerhalb des Bades läuft das Blech zwischen Rollenpaaren hindurch, welche auf den Überzug einen Druck ausüben. (**A. P. 1488553** vom 26/1. 1923, ausg. 1/4. 1924.) KÜHLING.

N. Meurer, Berlin-Neu-Tempelhof, *Metallüberzüge.* Die Poren der nach dem Spritzverf. aufgebrachten Metallüberzüge werden mit einem indifferenten Stoff gefüllt, den man durch chem. Umsetzung innerhalb von Lsgg. o. dgl. erzeugt, welche in die Poren eingeführt worden sind. Z. B. werden diese nacheinander mit Lsgg. von $BaCl_2$ u. Alkalisulfat beschickt. Das Einbringen kann durch Zerstäuben, Einreiben o. dgl. geschehen. Ein solcher Stoff kann auch als Zwischenschicht zwischen dem zu bedeckenden Gegenstand u. dem aufgespritzten Metall dienen. Als Füllstoff für die Poren kann auch ein Metall verwendet werden, welches aus geeigneten Lsgg. niedergeschlagen wird. (**E. P. 211181** vom 11/10. 1922, ausg. 13/3. 1924.) KÜHLING.

Max Germer, Erlangen, *Herstellung einer Beize für Elektronmetall* mit HNO_3 u. Chromat, 1. dad. gek., daß man KNO_3, Na_2CrO_4 u. $NaBO_3$ in HNO_3 unter Zusatz von dest. W. löst. — 2. dad. gek, daß man 500 g techn. oder chem. reines KNO_3, 25 g chem. reines Na_2CrO_4 u. 250 g techn. oder chem. reines $NaBO_3$ in 25 kg chem. reiner HNO_3 unter Zusatz von 25 kg dest. W. löst. — Das Metall wird durch die Beize silberweiß u. völlig luftbeständig. (**D. R. P. 394986** Kl. 48d vom 10/11. 1922, ausg. 12/5. 1924.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

Kurt H. Meyer, Ludwigshafen a. Rh., *Ammoniumformiat.* (D. R. P. 392409 Kl. 12o vom 10/3. 1922, ausg. 15/3. 1924. Zus. zu D. R. P. 390798; C. 1924. I. 1868. — C. 1924. I. 1868 [F. P. 553619]) SCHOTTLÄNDER.

Chinoin Fabrik chemisch-pharmazeutischer Produkte A. G. (Dr. v. Kereszty & Dr. Wolf), Ujpest, Ungarn, *Darstellung von Estern der Carbaminsäure* u. der acylierten Carbaminsäuren (Allophansäure, Acetylcarbaminsäure usw.), dad. gek., daß die entsprechenden Ester von chlorierten Alkoholen, zweckmäßig in Ggw. eines Lösungsm., mit einem Metalljodid umgesetzt werden. — Z. B. wird *β-Chloräthylurethan* aus Chlorkohlensäure-β-chloräthylester (1 Mol) u. NH_3 (2 Mol) in wss. Lsg. erhalten, F. 76°, mit NaJ u. absol. Aceton im Rohr auf 80—90° erhitzt. Das *β-Jodäthylurethan*, aus Bzl. u. Lg. Nadeln, F. 93—94°, ist in W. mäßig, in den meisten organ. Lösungsmm. ll. — *α,α'-Dijodisopropylurethan*, Nadeln, in W. kaum, in organ. Lösungsmm. wl., analog aus *α,α'-Dichlorisopropylurethan*, F. 82°, gewonnen; letzteres wird durch Einw. von 2 Mol. NH_3 auf 1 Mol. Chlorkohlensäure-α α'-dichlorisopropylester in wss. Lsg. erhalten. — *Allophansäure-β-chloräthylester*, F. 181—182°, aus 1 Mol. Chlorkohlensäure-β chloräthylester u. 2 Mol. Harnstoff durch mäßiges Erhitzen gewonnen, gibt beim Erhitzen mit NaJ u. Aceton *Allophansäure-β-jodäthylester*, Krystalle, F. 192°, unl. in W. u. Bzl., zl. in A. u. Aceton. — *β-Chloräthylacetylurethan* durch mäßiges Erwärmen von β-Chloräthylurethan mit $CH_3CO \cdot Cl$ gewonnen, aus Bzl. Krystalle, F. 76,5°, gibt analog *β-Jodäthylacetylurethan*, Krystalle, F. 76°, kaum l. in W., wl. in organ. Lösungsmm. Die im Organismus ziemlich beständigen Prodd. finden therapeut. Verwendung. Infolge der in ihnen enthaltenen Urethangruppe kommt die J-Wrkg. vorwiegend im Nervensystem zur Auslösung. (D. R. P. 387963 Kl. 12o vom 24/3. 1922, ausg. 7/1. 1924. Ung. Prior. 6/4. 1921.) SCHOTTLÄNDER.

Zeche Mathias Stinnes, Essen, *Verfahren zur Reinigung von Phenolen*, besonders von Urteerphenolen, 1. dad. gek., daß man die Phenole vor dem Ausfällen aus der alkal. Lsg. mit geringen Mengen adsorbierender Stoffe behandelt. — 2. darin bestehend, daß man die adsorbierenden Stoffe in der Phenolatlsg. selbst erzeugt. — Als Aufsaugungsmittel eignen sich z. B. Oxyde, Hydroxyde, Carbonate, Sulfate der Erdalkalien, Mg-Verbb., wie MgO, $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, ferner chem. indifferente Stoffe, wie Fullerde, Floridaerde, Kieselgur oder Kohlensorten, wie Blut- oder Lindenkohle. Diese voluminösen Stoffe saugen bereits bei gewöhnlicher Temp. alle Verunreinigungen der Phenolatlaugen, wie neutrale KW-stoffe, auf. Nach kurzem Durchrühren mit dem Klärmittel wird vom Klärschlamm abfiltriert u. die gereinigte Phenolatlauge in üblicher Weise weiterverarbeitet. — Zwecks Erzeugung des Adsorptionsmittels in der Lauge selbst wird z. B. zu einer techn. Na-Phenolatlsg. eine mäßig konz. Lsg. von $CaCl_2$ unter Rühren zugegeben. Durch den immer vorhandenen CO_2-Gehalt der Lauge fällt $CaCO_3$ in feiner Form aus u. reißt die Neutralöle nieder. (D. R. P. 387375 Kl. 12q vom 2/9. 1921, ausg. 27/12. 1923.) SCHOTTL.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Otto Waßmuth**, Elberfeld), *Darstellung von Benzylacetat* aus Benzylhalogeniden u. K-Acetat, dad. gek., daß man die Umsetzung bei Ggw. von Benzylacetat vornimmt. — Durch die Verwendung von Benzylacetat als Verdünnungsmittel wird die B. von Benzylalkohol wesentlich zurückgedrängt. Man erhält z. B. beim Erhitzen von $C_6H_5CH_2 \cdot Cl$ mit K-Acetat u. Benzylacetat unter Rückflußkühlung auf 180° Innentemp. *Benzylacetat*, $Kp._{760}$ 200—205°, in einer Ausbeute von 87 bis 90% nach Abzug des vorgelegten Esters. (D. R. P. 387453 Kl. 12o vom 19/1. 1922, ausg. 28/12. 1923.) SCHOTTLÄNDER.

Otto Fritz Schulz und **Paul Joerrens**, Berlin, *Herstellung eines Silbersalzes*

der Bordisalicylsäure, dad. gek., daß man die verd. h, wss. Lsgg. äquivalenter Mengen $AgNO_3$, H_3BO_3 u. Salicylsäure aufeinander wirken läßt. — Es scheidet sich ein rein weißes krystallin. Prod., u. Mk. prismat. Nadeln, bis 200° noch nicht schm., ab. Das *bordisalicylsaure Ag* von der Zus. $AgO \cdot B(O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$, in lauwarmem W. 1:500, in NH_3 leichter l., in den gebräuchlichen organ. Lösungsmm. unl., swl. in A. — Ä., mit Tetralin u. beim anhaltenden Kochen der wss. Lsg. sich zers., ist im Sonnenlicht in wss. Lsg. nur wenige Stdn. haltbar unter Ausflockung von metall. Ag tritt hierbei Hydrolyse ein. Das bitter schmeckende, besonders gegen Coccen baktericid wirkende Prod. findet als Antisepticum therap. Verwendung. (D. R. P. 388669 Kl. 12q vom 17/11. 1922, ausg. 17/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Hans Pereira, Wien, *Dioxyperylen*. (D. R. P. 391825 Kl. 12q vom 20/4. 1921, ausg. 11/3. 1924. Oe. Prior. 2/7. 1920. — C. 1924. I. 1869. [A. P. 1454205]) SCHOTTLÄNDER.

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: **Richard May** und **Bruno Szelinski**, Dessau i. Anh.), *Darstellung von Diarylthioharnstoffen*, dad. gek., daß man Aminoarylverbb. mit CS_2 bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln u. organ. Lösungsmm. in Ggw. von W. zur Umsetzung bringt. — Die Rk. verläuft so glatt im Sinne der Gleichung:

$$CS_2 + NH_2 \cdot R = CS(NH \cdot R)_2 + H_2S.$$

Die Endprodd. scheiden sich in reiner, leicht weiter zu verarbeitender Form u. frei von S ab. Beispiele sind angegeben für die Darst. von *Diphenylthiolharnstoff* aus $C_6H_5NH_2$, CS_2, S u. W. bei 60°, — von *Di-o-tolylthioharnstoff aus o-Toluidin*, — des *Thioharnstoffs aus Benzidin*, F. über 270°, wl. in W., A. u. Bzl., — sowie des *inneren Thioharnstoffs* aus *1,8-Diaminonaphthalins*, des *Dihydrothioperimidons-2*. (D. R. P. 387762 Kl. 12o vom 11/6. 1921, ausg 4/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

E. Merck, Chemische Fabrik und Wilhelm Eichholz, Darmstadt, *Herstellung von wässrigen Lecithinemulsionen*, 1. dad. gek., daß man Lecithin in A. löst, die alkoh. Lsg. mit W. schüttelt u. nachher die A-haltige Emulsion bis zur gewünschten Konz. einengt, wobei der A. entfernt wird. — 2. dad. gek, daß man Lecithin in Ä. oder in anderen Lösungsmm. löst, diese Lecithinlsg. mit soviel A. versetzt, daß sie mit W. mischbar wird, u. dann nach 1. weiter verfährt. — 3. dad. gek., daß man statt des A. andere geeignete, flüchtige u. mit W. mischbare Lösungsmm. für Lecithin verwendet. — Es gelingt hochkonz. z. B. 10- u. mehr-%ig., haltbare, durchsichtige Emulsionen von hoher Dispersität herzustellen. Die Quellung des Lecithins in W. tritt in Ggw. von A. vollkommener ein als beim Schütteln einer äth. Lsg. des Lecithins mit W. (D. R. P. 388023 Kl. 30h vom 14/12. 1922, ausg. 7/1. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

XV. Gärungsgewerbe.

G. Foth, *Der wirtschaftliche Nutzen der geschlossenen Gärgefäße und einige praktische Winke für ihre Bauart vom Standpunkt des Gärungsfachmanns*. Mit Dünnmaischung in geschlossenen Gärgefäßen kann man aus 100 kg Stärke etwa 66—67 l Weingeist erhalten, d. i. 10—12% mehr als bei dem früheren Verf. Die dazu erforderlichen App., besonders die Gewinnung des von der CO_2 mitgerissenen A. durch „Kohlensäurewäsche" werden an Hand von Zeichnungen beschrieben (vgl. Ztschr. f. Spiritusindustrie **42**. 172; C. 1919. IV. 223). (Ztschr. f. Spiritusindustrie **47**. 135 bis 139.) A. R. F. HESSE.

Dietrich Wiegmann, *Die Hopfenentlauger*. Nach einer Warnung vor Verwendung von altem Hopfen, der schlecht schmeckende Biere liefert u. die Entw. von *Sarcina* begünstigt, beschreibt Vf. die Anwendung der sehr wirtschaftlich arbeitenden Hopfenentlauger. Wichtig ist, daß nicht die gesamte Würze, sondern nur die Nachgüsse durch den Entlauger gehen u. daß die Bitterstoffe nach sofortiger

guter Verteilung im Kessel etwa 1 Stunde mit der Würze kochen. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 64. 445—46. Weihenstephan.) A. R. F. HESSE.

Krug und **Fiesselmann**, *Die 1923er Weinernte in der Pfalz.* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 47. 271—75.) BEHRLE.

Richard Schmitt, *Die 1923er Traubenmoste Frankens.* (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 47. 275—76. Würzburg.) BEHRLE.

M. Glaubitz, *Herstellung von Obstweinen mittels Edelhefen.* Vf. empfiehlt Obstwein nicht durch spontane Gärung zu erzeugen, sondern durch Kulturhefen, welche vom Inst. f. Gärungsgewerbe als Reinkultur in Fl. u. im kräftigsten Gärstadium befindlich bezogen werden können. Man kann so durch Vergärung von Johannisbeeren mit Rheinweinhefen, Heidelbeeren mit Bordeauxhefen usw. Weine erzielen, die im Charakter den angewandten Hefen entsprechen. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 47. 140. Berlin, Inst. f. Gärungsgewerbe.) A. R. F. HESSE.

Vitamin Food Company, Inc., Wilmington, Del., übert. von: **Lewis B. Allyn**, Westfield, Mass., *Haltbare autolysierte flüssige Hefe.* Der Feuchtigkeitsgehalt eines autolysierten Hefebreies wird so weit herabgesetzt, daß ein Pfund des Konzentrats etwa 10—11 Pfund der Hefe entspricht, worauf man das Prod. mit wss. A. von 10—40% A.-Gehalt vermischt. (A. P. 1489684 vom 11/10. 1922, ausg. 8/4. 1924.) OELKER.

Soc. Ricard, Allenet et Cie, Distilleries des Deux-Sèvres, Melle, Deux-Sèvres, Frankr., *Entwässern von Alkohol.* Man vermischt den zu entwässernden A. mit einer Fl., welche mit ersterem eine bei der Dest. konstant sd. Mischung ergibt u. einen Rückstand hinterläßt, welcher bei der weiteren Dest. absol. A. liefert. Das Destillat wird mit Entwässerungsmitteln, wie K_2CO_3 oder Na_2CO_3, behandelt u. dann in den Destillationsapp. zurückgeleitet. Falls eine Schichtenbildung in dem Destillat eintritt, wird nur die wss. Schicht mit Entwässerungsmitteln behandelt. — Als geeignete Zusatzflüssigkeiten kommen in Betracht: KW-stoffe, Chloride des Äthylens u. Acetylens, Ester u. dgl. (E. P. 211454 vom 22/1. 1924, Auszug veröff. 16/4. 1924. Prior. 15/2. 1923) OELKER.

Anton Dolenz, San Francisco, Calif., *Herstellung eines alkoholarmen Getränkes.* Man läßt einen verzuckerten u. gehopften Getreideaufguß bei einer Temp. von 20—30° unter Lüftung vergären, bis der A.-Gehalt eine vorher bestimmte Höhe erreicht hat, trennt dann einen Teil der Fl. ab, entalkoholisiert denselben u. setzt ihn dann dem anderen, alkoholhaltigen Teil wieder zu. (A. P. 1487842 vom 30/8. 1919, ausg. 25/3. 1924.) OELKER.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Welwart, *Über die Zusammensetzung, Herstellung, Begutachtung und Untersuchung der für industrielle Zwecke verwendeten Fett- und Ölpräparate.* Allgemeine Ausführungen über in der Lederindustrie verwendete Präparate aus *Fetten.* (Seife 9. 84—85.) KANTOROWICZ.

Gen-Itsu Kita und **Tetsuro Mazume**, *Untersuchungen über die Hydrogenisation der Fette.* I. Mitteilung. *Über den Einfluß einiger Substanzen auf den Nickelkatalysator.* Vff. untersuchen die Einw. einiger Substanzen. Hydriert wurden in einem Falle *Chrysalidenöl*, in allen anderen Fällen geeignetes *Sojabohnenöl.* Die Hydrierung wurde unter Verwendung von reinstem H_2 bei 170° ausgeführt. Als Katalysator diente Ni, welches durch Red. von $NiCO_3$ bei 350° gewonnen wurde. Als Zusätze benutzten Vff. Al_2O_3, *Mg-Phosphat*, *MgO*, *Ca-Borat*, *Ca-Phosphat*, *Stearinsäure*, *Palmitinsäure*, Na_2CO_3 u. *W.* — In der 1. Versuchsreihe wird der Katalysator mit der Reizsubstanz in steigenden Mengen gemischt. Es tritt meist bei geringen Zusätzen eine fördernde Wrkg. auf, während höhere Prozentsätze

störend wirken. MgO wirkt sofort ungünstig. Ca-Borat fördert stark u. in allen Mengenverhältnissen. Es gibt ein optimales Mischungsverhältnis. — In der 2. Reihe wird die Reizsubstanz mit NiO gemischt u. das Gemisch reduziert. Meist tritt bis zu einem gewissen Prozentsatz (4% Al_2O_3, 6% Mg-Phosphat, 6% Ca-Phosphat) Förderung ein, höhere Mengen stören nicht. MgO u. Ca-Borat fördern immer. Es gibt optimale Mischungsverhältnisse. In der 3. Versuchsreihe werden die Reizsubstanzen u. $Ni(OH)_2$ bezw. $NiCO_3$ im Schlammzustand gemischt oder zusammen gefällt, getrocknet u. reduziert. Es tritt fast durchweg sehr starke Förderung der Hydrierung ein, wobei optimale Mengenverhältnisse erkennbar sind. Die stärksten Förderer sind 8% Al_2O_3, 2% MgO, 8% Ca-Borat u. 12% Ca-Phosphat. — Na_2CO_3 wirkt in allen untersuchten Konzz. ungünstig. Feuchtigkeit stört bei starken Katalysatoren nicht, bei schwachen stört sie die Hydrierung. Vff. ziehen Parallelen zu der Einw. der Enzyme. (Ztschr. f. angew. Ch. 36. 389—91. 1923. Kioto, Univ.) K. LINDNER.

A. Eibner, O. Merz und H. Munzert, *Zur Kenntnis der chinesischen Holzöle.* (Vgl. MERZ, Diss. München 1924.) Vff. weisen auf die wechselnde Beurteilung der chines. Holzöle für anstrichtechn. Verwendungszwecke hin. Die 72—75% ausmachende Elaeostearinsäure dieser Öle bilden energischeres Trockenprinzip als die Linolensäure des Leinöles. Die Ursache scheint die Massierung zweier Methylengruppen zwischen zwei C-Doppelbindungen zu sein. — Das zu den Unterss. benutzte *Holzöl* hatte die Daten: SZ. 3,82; VZ. 193,1; J-Zahl 146,2; D. 0,941. Eine exakte Trennung der ungesätt. Fettsäuren von den gesätt. gelang nicht. Die im Holzöl vorkommenden natürlichen *Elaeostearinsäuren* haben die Konst. $CH_3(CH_2)_3 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_2 \cdot CH : CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$. Der Formel entsprechen die aufgefundenen Spaltprodd. des Ozonides: Valeriansäure, Azelainsäure u. Bernsteinsäure (vgl. MAJIMA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 674 [1909].)

Vff. erörtern weiter die Reaktionsfähigkeit des Holzölsäurekomplexes u. dessen Neigung zu Isomeriebildungen. — Beim Lagern von Holzölen im Dunkeln tritt Dickwerden unter Sinken der J-Zahl u. Steigen der D. ein. Vff. vermuten Autoxydation oder Polymerisation. Beim Belichten entstehen feste Prodd. bezw. es tritt Erstarrung ein. Das Umwandlungsprod. ist das einsäurige *Triglycerid der β-Elaeostearinsäure*, F. 61°, dessen Menge von der Lichtintensität, Belichtungsdauer, Glasstärke u. Dicke der Ölschicht abhängt. Während das α-Glycerid der Hauptträger der enormen Trockengeschwindigkeit ist, weist auch das durch Lichtisomerisation entstehende feste β-Glycerid noch Trocknungseigenschaften auf bezw. ist zur O-Aufnahme befähigt. Durch Vergleich der O-Aufnahmen beim Trocknen von β-Glycerid u. Holzöl zeigen Vff., daß die Umwandlung der α-Form in die β-Form nur ein sekundärer Vorgang u. die Autoxydation der gesamten Glyceride der Hauptvorgang ist. — Vff. isolieren aus gealterten Holzölen α- u. *β-Elaeostearinsäure* durch fraktionierte Krystallisation aus A. nahe 0°, in dem die β-Säure unl. ist. Die α-Säure ist wesentlich unbeständiger als die β-Säure, welche wohl die energiearmste Form darstellt. Vff. besprechen die Konfigurationsmöglichkeiten.

Vff. prüfen weiter die Frage der Isomerisation von α-Elaeostearinsäure durch Bromierung. Es wird nur *Elaeostearinsäuretetrabromid*, F. 114°, erhalten. Linolensäure ist im Holzöl nicht vorhanden. Durch Entbromen mit Zn u. CH_3OH + HCl u. Verseifen des entstehenden Esters entsteht β-Elaeostearinsäure, F. 71°. Durch Bromieren der β-Säure entsteht das gleiche β-Tetrabromid wie bei Bromieren der α-Säure, so daß die Umwandlung bereits beim Bromieren erfolgt. Durch Elaidinierung der α-Säure u. des Holzöles mit HNO_2 entsteht ebenfalls β-Elaeostearinsäure, so daß Vff. die geometr. Isomerie zwischen α- u. β-Säure für erwiesen halten.

Beim Trocknen der Holzölaufstriche spielt die Isomerisation gegenüber der Autoxydation eine untergeordnete Rolle. Nach 14 Tagen sind 85% oxydierte

Säuren u. 12,5 % nicht oxydierte Säuren entstanden, die größtenteils aus α-Säure bestanden. — Vff. untersuchen die Ursachen des trüben Auftrocknens des Holzölaufstrichs, die nach Marcusson (Seife 43. 162; C. 1923. IV. 297) auf B. von Krystallen des β-Elaeostearinsäureglycerids zurückzuführen sind. Im Gegensatz hierzu wird die Trübung durch Erwärmen der Filme auf 61° nicht beseitigt. Auch aus Belichtungsvers. folgt, daß nicht Lichtisomerisation, sondern mechan.-opt. Vorgänge die Trübungsursache sind. Das starke Sauerstoffaufnahmevermögen des α-Glycerids bedingt die B. ungleicher Voll. auf der mkr. Flächeneinheit in Form von mkr. Falten u. Runzeln, die sich als Trübung zeigen.

Das *Tungoxyn* unterscheidet sich vom Linoxyn durch geringere Löslichkeit. In Acetoxyd ist es unl., Tetralin u. Amylalkohol lösen teilweise, Nitrobzl. u. Anilin lösen in der Hitze. Grundanstriche mit Holzölfarben können früher überstrichen werden als solche mit Mohnöl- oder Leinölfarben. Das Durchschlagen tritt zurück, die Filme sind härter. Die B. von Säuren beim Trocknen findet bei Holzölanstrichen viel langsamer als bei Leinöl u. Mohnöl statt. Der werdende Holzölfilm ist auch gegen Aufnahme von W. viel unempfindlicher als Leinölfilme. — Zum Schluß bestimmen Vff. die Mol.-Geww. der freien Säuren aus dem unl. Anteil von Holzölfilmen durch Neutralisationszahl u. Ebullioskopie in A. u. Eg. Die schnelle Verseifung sowie die erhaltenen niedrigeren Mol.-Geww. weisen auf Molekularsplitterungen, aber nicht auf Polymerisation hin. Im Gegensatz hierzu lassen sich Wärmepolymerisation bei Leinölstandfilmen u. langsame Lichtpolymerisation beim Lagern fetter Öle leicht durch Mol.-Gew.-Bestst. nachweisen. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 31. 69—82. München, Techn. Hochschule.) K. Lindner.

Egon Böhm, *Handelsüblicher Waltran.* Kontroverse über den handelsüblichen Maximalgehalt der *Waltrane* an unverseifbaren Bestandteilen. (Seifensieder-Ztg. 51. 72.) Kantorowicz.

J. Leimdörfer, *Über Kernseifen.* II. (Vgl. Seifensieder-Ztg. 51. 150; C. 1924. I. 2316.) Vf. spricht nicht jede kalt gerührte Seife als *Kernseife* an. Für Kernseifen ist neben dem Fettsäuregehalt der Silberfluß maßgebend, der ein charakterist. Lösungssystem darstellt, in welchem der lösende Teil das fettsaure Salz, der gel. Teil das W. ist. Dieser Anteil der Seife ist nicht hydrolysiert, vollkommen neutral u. wasserarm im Verhältnis zu den umgebenden Lsgg. Beim Waschprozeß geht das System „W. gel. in fettsaurem Salz" in das System „fettsaures Salz gel. in W." über, um dann durch weitere Aufnahme von W. die Verd. der Waschlauge zu erlangen. Im Gegensatz zu diesen Seifen nutzten sich solche, die nur das zweite System enthalten, schneller ab. Der Silberfluß wird stets durch Sieden u. Aussalzen (Entquellung) erreicht, doch kann er auch durch Einw. von Elektrolyten auf Leimseifen bestimmter Konz. erhalten werden. Der Weg, auf dem die Entquellung erreicht wird, ist gleichgültig. — Vf. zeigt weiter, daß künstlich gekühlte Kernseifen häufig ausgesprochenen Leimseifencharakter haben, da durch die voraufgehende Erhitzung der Grad der Entquellung herabgesetzt wird u. bei der schnellen Kühlung Unterkühlung u. daher keine Rückbildung zum System „W. gel. in fettsaurem Salz" stattfindet. Die makroskop. sichtbare Struktur geht verloren. (Seifensieder-Ztg. 51. 269—71.) K. Lindner.

—, *Forschungen über die Wirkung von Wasch- und Bleichmitteln.* Vf. diskutiert neuere Arbeiten über Wäscheschädigung insbesondere durch Sauerstoffraß. Er weist darauf hin, daß die Schonung der Wäsche nicht allein vom Waschmittel, sondern von der Behandlung, die die Wäsche erfährt, den Arbeitsbedingungen u. mechan. Einww. abhängt. Weiter sind die Anforderungen, die an die Reinheit gestellt werden, sowie der Verschmutzungsgrad zu berücksichtigen. Die Unters. sollte nicht so sehr dem Waschmittel als dem Waschprozeß gelten. Laboratoriums-

verss. haben nur bedingte Geltung. Die beiden maßgebenden Gesichtspunkte sind Optimum der Wirksamkeit u. der Schonung. (Seifensieder-Ztg. **51.** 291—92.) K. LI.

Rich. Feibelmann, *Zauberin, ein neues Wasch- und Bleichmittel.* Das neue Waschmittel „Zauberin" enthält 10% *Toluolsulfochloridamidnatrium*, sowie Soda, Kochsalz u. W. Das akt. Cl ist im Gegensatz zu anderen Cl-haltigen Waschmitteln an N gebunden. Das Cl wird nur langsam abgegeben, die Lsgg. können sogar bis zum Sieden erhitzt werden, ohne daß Zers. eintritt. Die „automatische Chlordosierung" hat Faserschonung u. gute Haltbarkeit der Waschlaugen zur Folge. Außerdem kann der Koch- u. Bleichprozeß mit „Zauberin" u. Kernseife in einem Arbeitsgang ausgeführt werden. (Seifensieder-Ztg. **51.** 290—91.) K. LINDNER.

W. Meigen und **O. Ramge**, *Über die Bestimmung der Hydroxylzahl nach Normann.* Nach Kontrollvers. mit reiner u. mit Ölen gemischter Mono- u. Dioxystearinsäure sind die nach NORMANN gefundenen *Hydroxylzahlen* genügend genau u. der umständlicheren Best. der *Acetylzahl* nach BENEDIKT-ULZER vorzuziehen. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **31.** 3—4.) KANTOROWICZ.

P. Schwarz, *Über die Bestimmung des Gesamtfettes bei der Betriebskontrolle.* Vf. prüft die verschiedenen Methoden zur *Best. des Gesamtfettes* hinsichtlich ihrer schnellen u. genauen Ausführbarkeit u. Billigkeit. Die Kuchenmethode gibt gute Resultate, wenn das Fett mit einem Gemisch von gleichen Voll. gesätt. NaCl-Lsg. u. konz. HCl abgeschieden u. mit einer fünffachen Menge Stearin zusammengeschmolzen wird. Vf. gibt einen App. an, der ein langsames u. erschütterungsfreies Erkalten des Kuchens gestattet. (Beschreibung u. Zeichnung vgl. Original.) Der Kuchen enthält 0,2—0,3% W., dessen Menge bei der Berechnung berücksichtigt wird. Sehr schnell u. recht genau lassen sich Fettbestst. nach der von DOMINIKIEWICZ (Seifensieder-Ztg. **33.** 25 [1906]) angegebenen volumetr. Methode ausführen. Der benutzte Fettsäureprüfer gleicht einem Butyrometer, dessen Meßröhrchen 1 ccm faßt u. in 100 Teile geteilt ist, so daß 0,01 ccm abgelesen wird. Der App. wird mit je 10 ccm NaCl-HCl Lsg. u. Seifenlsg. gefüllt, geschüttelt, im sd. Wasserbad behandelt u. zentrifugiert. Außerdem muß die D. des Fettgemisches bestimmt werden. Zum Schluß empfiehlt Vf. den Gebrauch der Zentrifuge für Laboratoriumsarbeiten u. eine Modifikation des Scheidetrichters. (Seifensieder-Ztg. **51.** 253—54. 272—73. München-Gladbach.) K. LINDNER.

Cocoa Products Company of America Inc., Delaware, übert. von: **Clarence Ford Eddy**, Waverly, Mass., *Extrahieren von Fetten und Ölen.* Man suspendiert das fein verteilte öl- bezw. fetthaltige Gut in einem Lösungsm. u. setzt nach Vollendung der Extraktion zu der Mischung ein wss. Fällungsmittel in solcher Menge, daß es völlig von dem extrahierten Gut absorbiert wird. Letzteres setzt sich nach dieser Behandlung rasch ab u. kann leicht von der Fl. getrennt werden. (**A. P. 1487449** vom 8/10. 1921, ausg. 18/3. 1924.) OELKER.

Société Anonyme des Établissements A. Olier, Frankreich (Puy-de-Dôme), *Behandlung ölhaltiger Körnerfrüchte vor dem Auspressen.* Die Körnerfrüchte werden der Einw. eines h. trockenen Luftstromes unterworfen u. dabei geschlagen u. gebürstet. Die Körner werden auf diese Weise entwässert u. von ihrer Schale befreit, wodurch der Austritt des Öles beim Pressen erleichtert wird. (**F. P. 566699** vom 25/5. 1923, ausg. 18/2. 1924.) OELKER.

Oscar M. Glass, Tacoma, Wash., übert. von: **Laura E. Cruver**, Tacoma, *Waschmittel*, welches aus Seife, Mineralöl, Citronen-, Lattich-, Kürbissaft, Borax, Paraffin, Kakaobutter, etwas Mandelöl u. Waschblau zusammengesetzt ist. (**A. P. 1488035** vom 24/10. 1921, ausg. 25/3. 1924.) OELKER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

J. B. Firth, *Dichtebestimmung von Holzkohle durch Verdrängung von Flüssigkeiten.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 2409; C. 1923. III. 524.) Tränkt man Adsorptionskohle mit Fll., so tritt völlige Sättigung erst nach vielen Tagen ein. Cocosnußkohle u. Zuckerkohle wurden im Quarzgefäß im Vakuum bei 600° 2 Stdn. entlüftet u. unter Luftausschluß in Pyknometern mit verschiedenen Fll. zusammengebracht. Als scheinbare D. der Kohle wurde nach 3 Min. bezw. 50 Tagen gefunden: Für Cocoskohle in W. 1,849 bezw. 1,904; in Chlf. 1,989 bezw. 2,178; in Bzn. 1,874 bezw. 1,958; in A. 1,897 bezw. 2,001. Für Zuckerkohle in W. 1,641 bezw. 1,786; in Chlf. 1,852 bezw. 2,221; in Bzn. 1,668 bezw. 1,976; in A. 1,690 bezw. 1,957. Die Geschwindigkeit der scheinbaren Dichteänderung u. ihre Größe ist in der Hauptsache abhängig von der Adsorptionskraft von Kohle u. Fl., weniger von den Capillarkräften des Systems. CUDE u. HULLET (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 391; C. 1920. IV. 300) haben bei einer ähnlichen Unters. wesentlich andere Werte erhalten. (Trans. Faraday Soc. 19. 444—49. 1923. Nottingham.) REI.

John H. Thompson, *Art des Schwefels in mit Dampf behandeltem Hochofenkoks.* Da die S-haltigen Substanzen in Koks durch Wasserdampf meist schnell angegriffen werden, so muß eine Dampfbehandlung den schlechten Einfluß hochschwefelhaltigen Kokses auf das Fe vermindern. Es wurden einige Vorverss. vorgenommen, die das bisher Bekannte bestätigen. Besonders bedeutungsvoll soll der Umstand sein, daß die Entschwefelung fast ausschließlich in der Koksoberfläche stattfindet, denn dieser Oberflächenschwefel wird sehr leicht vom Fe im Hochofen aufgenommen. (Journ. Franklin Inst. 196. 552—53. 1923. Pittsburgh, Experiment Station.) WILKE.

Etienne Audibert und **André Raineau**, *Die modernen Theorien über die chemische Konstitution der festen Brennstoffe.* (Vgl. Chimie et Industrie 11. 229; C. 1924. I. 2650.) Fortsetzung u. Schluß. (Chimie et Industrie 11. 434—48.) MORT.

José Ma. Sintes, *Extraktion von Paraffin aus Mineralölen. Prozeß zur Gewinnung reiner Paraffinkrystalle aus den rohen Kuchen der Filterpressen.* Beschreibung eines der Triester Mineralöl-Raffinerie patentierten Verf., das auf Abkühlung unter bestimmten Bedingungen beruht. (Quimica e Industria 1. 36—38.) SPIEGEL.

C. G. Gibbons, Mohrland, übert. von: **George W. Love**, Mohrland, Utah, *Briketts*, welche aus einer komprimierten homogenen Mischung von 93% Kohlenstaub, 4½% Asphalt, 1% Holzkohle, 1% Epsomsalz u. ½% S bestehen. (A. P. 1488606 vom 17/10. 1923, ausg. 1/4. 1924.) OELKER.

Woodall, Duckham & Jones Ltd., und **Sir A. M. Duckham**, London, *Brikettieren von Brennstoffen.* Bei Verkokungsprozessen u. dgl. werden die sich absondernden u. von den entwickelten Gasen u. Dämpfen mitgerissenen Kohlenteilchen gesammelt u. einer Brikettierungsmaschine zugeführt, wobei das Kondensat der Gase als Bindemittel für die Briketts benutzt wird. (E. P. 210466 vom 29/7. 1922, ausg. 28/2. 1924.) OELKER.

E. S. Smallwood, London, *Brikettieren von Erzen, Brennstoffen u. dgl.* Man vermischt Kohlen- oder Erzstaub, Stahlfein u. dgl. mit Sulfitablauge, formt Briketts aus der M. u. unterwirft erstere nach einer Vorerhitzung bei 220° F. einem Backprozeß bei 650° F. (E. P. 211528 vom 2/7. 1923, ausg. 20/3. 1924.) OELKER.

Hermann Lieser und **Adolf Scheid**, Limburg, Lahn, *Bindemittel für Briketts*, welches aus Pech u. einer aus Kalkmilch, Na_2CO_3 u. Teer bestehenden Emulsion zusammengesetzt ist. — Der bisher übliche hohe Pechzusatz wird verringert. (D. R. P. 396017 Kl. 10b vom 21/3. 1922, ausg. 24/5. 1924.) OELKER.

Brikettharz Ges., vorm. Deutsche Brikettharz Werke Ges., Berlin-Schöne-

berg, *Bindemittel für Briketts.* Zur Herst. des Bindemittels verschmilzt man Harzsäuren z. B. 100 Teile, mit fein gemahlenem Ätzkalk, z. B. 2—10 Teilen oder anderen alkal. Substanzen u. leitet so lange einen Luftstrom durch die erhitzte M., bis eine Probe die gewünschte Härte zeigt. (**E. P. 210458** vom 28/1. 1924, Auszug veröff. 26/3. 1924. Prior. 29/1. 1923.) OELKER.

General Fuel Briquette Corp., New-York, übert. von: **Albert L. Stillman**, Plainfield, N. J., *Brikettieren von Torf o. dgl.* Man reduziert den Feuchtigkeitsgehalt der mazerierten Torfmasse, welcher etwa 80—90% beträgt, durch Trocknen an der Sonne auf 30—40%, unterwirft sie dann einer Pressung, um die Zellen zu öffnen u. die darin enthaltene Feuchtigkeit in Freiheit zu setzen, brikettiert dann die M., wobei die aus den Zellen ausgetretene Fl. als Bindemittel dient, u. läßt dann die Formlinge an Sonne austrocknen. (**A. P. 1487764** vom 8/12. 1922, ausg. 25/3. 1924.) OELKER.

International Nitrogen Company, Cleveland, Ohio, übert. von: **James Henry Reid**, Readsboro, Vt., *Gaserzeugung.* Man dest. eine Mischung von bituminöser Kohle u. $CaCO_3$ u. unterwirft dann den glühenden Rückstand der Einw. von C_2H_2 u. W. (**A. P. 1486789** vom 25/3. 1920, ausg. 11/3. 1924.) OELKER.

A. W. H. Vivian, Frindsbury b. Rochester, Kent, Engl., *Behandlung von flüssigen Kohlenwasserstoffen.* Man erhitzt den KW-stoff, z. B. *Teer*, dem man 5 bis 8% H_2SO_4 u. 2—3% HNO_3 zugesetzt hat, unter Rühren auf 190° F., verd. die M. nach Beendigung der Rk. mit Paraffinöl u. läßt sie abkühlen. Hierbei sinken die schweren Bestandteile zu Boden, während die leichteren Öle an die Oberfläche steigen. Letztere werden abgezogen, fraktioniert oder einer anderen Behandlung unterworfen, während man die ersteren nach einer Waschung mit W. u. Alkalien in Formen abgelassen u. nach dem Abkühlen u. Erhärten als Bindemittel für Briketts, künstl. Pflastersteine usw. verwendet. Die leichteren Öle können zur Herst. von Anstrichfarben, Brennölen oder Bzl., Toluol usw. dienen. (**E. P. 210909** vom 24/11. 1922, ausg. 6/3. 1924.) OELKER.

Techno-Chemical-Laboratories Ltd., London, *Trocknen von Torf und anderem breiartigen Trockengut auf einer von innen beheizten Trockenwalze.* (**D. R. P. 395820** Kl. 82a vom 30/3. 1920, ausg. 16/5. 1924. E. Prior. 3/5. 1919. — **C. 1922. IV. 1052.**) OELKER.

S. E. Company, San Francisco, *Destruktive Destillation von Ölschiefer u. dgl.* Bei dem in einer geschlossenen Kammer in abwärtssteigender Richtung vor sich gehenden Verbrennungsprozeß wird dieser durch Zufuhr einer bestimmten Menge von Verdünnungsgasen (außer Dampf) zur Verbrennungsluft geregelt. (**E. P. 211033** vom 3/4. 1923, ausg. 6/3. 1924.) OELKER.

Peter H. Bergen, Goessel, Kansas, *Schmiermittel*, insbesondere für Wagenfedern u. dgl., bestehend aus 2 Teilen eines Mineralfettes, 1 Teil Kreide u. einem wohlriechenden Stoff. (**A. P. 1486563** vom 27/12. 1920, ausg. 11/3. 1924.) OELKER.

Clarence F. Ott, Whittier, Calif., *Gewinnung von Gasen, welche bei der destruktiven Destillation von Holz entstehen.* Die Gase, insbesondere solche, welche sich bei der destruktiven Dest. von Eichenholz entwickeln, werden einer Oxydation unterworfen u. dann kondensiert. (**A. P. 1488278** vom 2/2. 1921, ausg. 25/3. 1924.) OELKER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Jalade, *Die pflanzlichen Gerbstoffe bei den neuzeitlichen Gerbverfahren.* Vf. behandelt die Natur u. Eigenschaften der pflanzlichen Gerbstoffe u. Gerbmittel u. deren Wirkungsweise u. Anwendung bei der neuzeitlichen pflanzlichen Gerbung sowie die bei letzterer in Betracht kommenden Vorgänge u. Umstände. (Bull. Sciences Pharmacol. **31.** 215—28.) LAUFFMANN.

V. Casaburi und **E. Simonsini**, *Die Carrubensamenverwendung in der Lederindustrie.* Vff. stellten fest, daß bei Verwendung von Carrubensamenmehl bei der Gerbung mit Gerbstoffauszügen die Gerbstoffaufnahme ganz wesentlich beschleunigt u. begünstigt wird, indem die in den Carrubensamen enthaltene Hemicellulose sich mit dem Gerbstoff in labiler Form verbindet u. den Gerbstoff auf die Haut überträgt, der dann fest an diese gebunden wird. (Collegium **1924**. 137—39.) LAU.

F. P. Veitch, R. W. Frey und **I. D. Clarke**, *Haltbarkeit von Schuhledern.* Tragvers. mit Militärschuhwerk führten zu folgenden Ergebnissen: Nachgegerbtes Chromleder u. chromgares Oberleder sind geschmeidiger, als die anderen untersuchten Leder. Gewalztes pflanzlich gegerbtes Sohlleder zeigt eine etwa 16% längere Haltbarkeit als ungewalztes Sohlleder von derselben Dicke. Eine Beschwerung mit Glucose u. Bittersalz beeinträchtigt nicht wesentlich die Haltbarkeit des Sohlleders. Chromgares Sohlleder, besonders gewachstes, erwies sich als bedeutend dauerhafter als die anderen untersuchten Sohlledererten. Die Ergebnisse bei dem mit Glucose u. Bittersalz beschwerten Leder, sowie bei dem ungewachsten Chromleder stehen im Widerspruch mit den sonstigen Erfahrungen, was dadurch erklärt wird, daß die obigen Tragvers. bei ausnahmsweiser Trockenheit durchgeführt wurden. (U. S. Dept. Agr. Bul. **1923**. 1168; Journ. Franklin Inst. **196**. 692—93.) LAUFFMANN.

E. Stiasny und **F. Orth**, *Über den Einfluß der Sulfitierung auf die Eigenschaften des Quebrachoauszuges.* Vff. kommen auf Grund von Verss. über den Einfluß der Sulfitierung auf die Eigenschaften des Quebrachoauszuges zu folgenden wichtigsten Ergebnissen: Die Sulfitierung bewirkt eine Verkleinerung der Kolloidteilchen (Dispersitätserhöhung) u. einen chem. Abbau des Gerbstoffs, was sich bei geringerer Sulfitierung durch Vermehrung der gerbend wirkenden Stoffe infolge Auflösung von Phlobaphenen bei geringer B. von Nichtgerbstoffen, bei stärkerer Sulfitierung durch immer vermehrte Umwandlung von Gerbstoff in Nichtgerbstoffe u. damit verbundenen Gerbstoffverlust bemerkbar macht, wobei bei entsprechend starker Sulfitierung vollständige Zerstörung des Gerbstoffs stattfinden kann. Diese Wrkg. der verschiedenen Sulfitierungsgrade zeigt sich unter anderem auch dadurch, daß mit dem Grade der Sulfitierung die Gerbstoff-Gelatinerk. immer weniger empfindlich wird u. schließlich ganz ausbleibt, ferner die vom Hautpulver irreversibel aufgenommene Gerbstoffmenge immer geringer wird, die an Gerbstoff gebundene Sulfitmenge zunimmt, die durch HCOH u. HCl fällbare Gerbstoffmenge, die Essigätherlöslichkeit u. die Empfindlichkeit der Br-W-Fällung abnehmen, daß durch die schwache Sulfitierung die Fällbarkeit durch organ. Säuren u. durch starke Sulfitierung auch die durch HCl verhindert wird u. daß bei der fraktionierten Aussalzung sich mit zunehmender Sulfitierung eine stark abnehmende Aussalzbarkeit zeigt, was für die qualitative die Gerbintensität u. Gerbart betreffende Beurteilung von Nutzen sein kann. (Collegium **1924**. 23—26. 50—62. 88—96; Ledertechn. Rdsch. 16. 60—63. 67—71. 74—78. Darmstadt, Inst. für Gerbereichemie der Techn. Hochschule.) LAUFFMANN.

J. Wagner, *Beitrag zur Bestimmung des Chromgehalts im Leder.* Vf. teilt folgendes Verf. zur Best. des Cr-Gehalts im Leder unter Oxydation des Cr mit Na_2O_2 mit, wobei überschüssiges H_2O_2 durch katalyt. Zers. mit MnO_2 unschädlich gemacht u. eine wesentliche Vereinfachung u. Zeitersparnis erzielt wird: Man mischt die Asche von 2—3 g Leder mit etwa 2 g Na_2O_2, erhitzt zunächst allmählich schwächer, dann stärker, setzt den Tiegel in 150—200 ccm W., dem 5 ccm kalt gesätt. $KMnO_4$-Lsg. zugesetzt wurden, spült nach dem Lösen in einen 500 ccm-Kolben, füllt nach flockiger Abscheidung des MnO_2 u. Aufhören der Gasentw. auf 500 ccm auf, filtriert, neutralisiert 100 ccm des Filtrats mit HCl, setzt noch 10 ccm konz. HCl, hierauf 2—3 g KJ zu, läßt nach Umschwenken 5 Min. stehen, verdünnt

mit W. auf 500 ccm u. titriert das ausgeschiedene J mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. (Collegium 1924. 81—87.) Lauffmann.

V. Kubelka, *Die Reinigung der Berkefeldkerzen.* Vf. gibt an, daß die Berkefeld-Kerzen, die sich viel besser für die Filtration der Gerbstofflsg. eignen als Filtrierpapier, sehr gut durch Behandlung mit $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 gereinigt werden können, indem man die Kerzen zuerst mit fließendem W. abspült, dann h. W., hierauf mehrere Min. trockene Luft durchsaugt, dann die Kerzen in eine Mischung von 1 Vol. bei 30° gesätt. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. u. 5 Vol. chem. reine H_2SO_4 von 66° Bé. bringt, 24 Stdn. auf dem W.-Bade stehen läßt u. schließlich nochmals W. durchsaugt, bis letzteres keine Rk. auf H_2SO_4 mehr zeigt. (Collegium 1924. 87—88.) Lau.

R. Lauffmann, *Arbeitsergebnisse der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie für die Kommission für qualitative Gerbstoffprüfung.* Es sollte durch die Unterss. festgestellt werden, welchen Einfluß die verschiedenen Arten von Sulfitierung von unbehandeltem Quebrachoauszug, dessen Behandlung mit Borax, sowie Zusätze von Zellstoffauszügen u. künstl. Gerbstoffen zu Quebrachoauszug auf die qualitativen u. quantitativen Untersuchungsergebnisse haben, wobei sich die Unterss. auf die quantitativen Veränderungen, auf die Ergebnisse der gewöhnlichen qualitativen Prüfungsverff., ferner auf die Beeinflussung der Empfindlichkeit der Rk. mit Gelatine-NaCl-Lsg., der Br-W.-Rk., der Rk. mit Anilin u. HCl erstreckte. Es wurde dabei festgestellt, daß die Untersuchungsergebnisse durch die Sulfitierung u. durch die Zusätze von Sulfitcelluloseauszügen u. künstlichen Gerbstoffen in mannigfacher Weise beeinflußt werden. Bei der Gelatine-NaCl-Rk. ergab sich z. B., daß die Fällbarkeit durch Sulfitierung u. durch Zusätze von Sulfitcelluloseauszügen u. künstl. Gerbstoffen behindert wird, daß aber andererseits bei Beobachtung 24 Stdn. nach Zusatz der Gelatine-Kochsalz-Lsg. sich schon wesentlich geringere Mengen Gerbstoff durch Fällungen bemerkbar machen, als bei sofortiger Beobachtung. Die Fällung durch Br-W. wird durch Sulfitierung verhindert, ebenso durch Zusätze von Sulfitcelluloseauszügen u. künstl. Gerbstoffen, wenn letztere 16—38% vom Gesamtlöslichen betragen. Bei der Rk. mit Anilin u. HCl muß die Menge der genannten Zusätze zur Erzielung einer positiven Rk. mindestens 11—39% des Gesamtlöslichen betragen. (Collegium 1924. 121—37.) Lauffmann.

Václav Kubelka und Josef Wagner, *Beitrag zur Bestimmung des Säuregehaltes der Gerbebrühen.* Vff. fanden, daß für die zur Best. des Säuregehaltes in Gerbebrühen nötige Entgerbung u. Entfärbung der Lsg. das Carboparaffin (Ges. für chem. u. metallurg. Produktion in Aussig a. E.) besonders geeignet ist, u. geben folgendes Verf. zur Ausführung der Säurebest. an: Man erhitzt 50 ccm der höchstens 0,5% Gerbstoff enthaltenden Brühe am Rückflußkühler mit 2 g Carboparaffin 5 Minuten zum Sieden, spült das Kühlrohr mit 50 ccm ausgekochtem u. abgekühltem W. nach, versetzt den Kolbeninhalt mit 40 ccm einer 5%ig. mit ausgekochtem W. hergestellten, wenn nötig mit $^1/_{10}$-n. Kalilauge (frei von Carbonat) neutralisierten $KClO_3$-Lsg., filtriert nach gutem Durchschütteln durch ein Schleicher-Schülleches Faltenfilter Nr. 588, wäscht das Filter 6 mal mit ausgekochtem noch h., $^1/_2$% $KClO_3$ enthaltendem W. aus, bis das Fl.-Vol., etwa 1000 ccm erreicht hat, titriert das Filtrat unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator auf Rosa u. rechnet die verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. Lauge auf CH_3COOH um. (Collegium 1924. 41 bis 50.) Lauffmann.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

M. A. Rakusin, *Fraktionierung der Gelatine mittels Alkohol, Tonerdehydrat und Chlorbarium.* Ein Beitrag zur Frage über die vergleichende Zusammensetzung der tierischen Haut und der Gelatine. Durch Extraktion mit 95%ig. A., durch Behandlung der Gelatinelsg. mit $Al(OH)_3$ u. Fällung mit

$BaCl_2$ lassen sich in der Handelsgelatine folgende Fraktionen erkennen: 1. Freie NH_2-Körper 0,5%; 2. Freie Kohlenhydratkörper 0,96%; 3. Biuretkomplex 49,27%; 4. Gebundene Kohlehydrate 23,77%; 5. Gebundene Chondroitinschwefelsäure 25,5%. Der S-Gehalt der Gelatine — 1,5% — ist nicht auf die Ggw. von Cystin, sondern lediglich auf die von *Chondroitinschwefelsäure* zurückzuführen. Die Kohlehydrate dürften glucosidartig mit der Chondroitinschwefelsäure verbunden sein u. die Gelatine sich dem Typus der *Chondromucoide* nähern. (Chem.-Ztg. **48**. 249 bis 250.) GEBNGROSS.

F. W. Horst, *Das Leimen mit Gelatine.* Die Ursache des scheinbar geringeren Leimungsvermögens der *Gelatine* gegenüber *Leim* liegt im Unterschied der Viscosität gleichprozentiger Lsgg. u. in dem raschen Erstarren der Gelatine. Man kann mit Gelatine gut leimen, wenn man mit einer 6—7%ig. Lsg. vorstreicht und dann mit einer 20—22%ig. leimt. Oder man verwendet eine mit Chloralhydrat verflüssigte Gelatine. Die Best. des Mol.-Gew. durch Best. des Säurebindungsvermögens durch Titration reiner Gelatine mit HCl oder H_2SO_4 u. Kongorot ergab Zahlen, die sich mit dem Maximalwert Paals ziemlich decken. (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 225—26. Neckargemünd.) JUNG.

Köln-Rottweil Akt.-Ges., Berlin, *Reindarstellung von Gelatine.* Man unterwirft die aus den bekannten Ausgangsstoffen (z. B. Sehnen, Knochen, Spaltleimleder usw.) gewonnene, unreine Gelatine (oder Leim) dem Verf. nach Anspruch 1 oder 2 des Hauptpatents. — Es wird eine vollkommen helle, geruch- u. geschmacklose Handelsgelatine erhalten. (**D. R. P. 395520** Kl. 22i vom 21/4. 1923, ausg. 20/5. 1924. Zus. zu D. R. P. 380195; C. 1923. IV. 670.) OELKER.

Elektro-Osmose Akt.-Ges. (Graf Schwerin Ges.), Berlin, *Gelatine*, welche besonders zur Herst. photograph. Emulsionen dienen soll, wird der Elektroosmose unterworfen, von den dabei ausgeschiedenen Eiweißstoffen befreit und dann mit einem Alkali neutralisiert. (**E. P. 210748** vom 22/12. 1923, Ausz. veröff. 26/3. 1924. Prior. 31/1. 1923.) OELKER.

Carl Krug, Frankfurt a. M., *Herstellung eines Kittes von hoher Haft- und Widerstandsfähigkeit.* Feinst geschlämmte Kreide wird mit verd. Leimwasser zunächst zu einer gleichmäßigen Mischung von ungefähr der D. einer gewöhnlichen Tischlerleimlsg. verkocht u. die Mischung dann mit einer Leimlsg. dieser D., welche aus einer der verwendeten Kreidemenge ungefähr gleichen Gewichtsmenge Lederleim o. dgl. erhalten worden ist, durch mehrstd. Kochen zu einer gleichmäßigen M. vereinigt. — Der Kitt, welcher besonders zum Befestigen von Schleifbelägen auf Stahlscheiben dienen soll, erhärtet rasch, ist gegen Stoß u. Witterungseinflüsse unempfindlich u. löst sich mit h. W. restlos ab. (**D. R. P. 395518** Kl. 22i vom 31/5. 1921, ausg. 19/5. 1924.) OELKER.

Ferdinand Sichel Komm.-Ges., Hannover-Linden, und **Ernst Stern**, Charlottenburg, *Herstellung von stärkehaltigen Bindemitteln*, 1. dad. gek., daß der Stärkesubstanz solche Abbauprodd. von Eiweißkörpern in untergeordneter Menge (z. B. 10%) zugesetzt werden, die salzartige Verbb. bilden. — 2. dad. gek., daß die stärkehaltigen Bindemittel gleichzeitig oder nachträglich konz. oder getrocknet werden. — Die Elastizität u. Streichbarkeit der Stärkeprodd. werden verbessert, ohne daß ein Zusatz von artfremden Stoffen, wie Fette, Seifen u. dgl., erforderlich ist. (**D. R. P. 395519** Kl. 22i vom 11/12. 1920, ausg. 20/5. 1924.) OELKER.

Hans Herth, Dresden, *Herstellung eines Kleb- oder Appreturmittels*, dad. gek., daß insbesondere aus Maispuder hergestellter Stärkekleister mit einem frisch gefällten Kolloid mineralischer Herkunft verrührt oder daß das besagte Kolloid im Stärkekleister selbst gelegentlich seiner Anmachung ausgefällt wird. — 2. dad. gek., daß als Kolloid das durch Zusammenbringen von Alaun mit Alkalien, z. B. Na_2CO_3,

erzeugte $Al(OH)_3$ benutzt wird. — Die Klebkraft des Stärkekleisters u. seine Fähigkeit, elastische Steifigkeit u. gefälligen Glanz zu erzeugen, werden wesentlich erhöht. (D. R. P. 395647 Kl. 22i vom 14/4. 1922, ausg. 21/5. 1924.) OELKER.

F. C. Thornley und **F. F. Tapping** und **O. Reynard**, London, *Herstellung von Klebmitteln und plastischen Massen aus Seetang.* Der frische Seetang wird bis zu kolloidaler Feinheit vermahlen u. mit einer kleinen Menge einer in W. l. alkal. Substanz oder mit dem Oxyd, Hydroxyd oder Carbonat eines Erdalkali- oder Schwermetalls vermischt. Die Mischung kann während oder nach der Vermahlung erfolgen. Der erhaltene Brei kann direkt als Bindemittel, z. B. bei der Brikettherst., verwendet werden, oder er kann nach Vermischung mit Asbest als Wärmeisolierungsmaterial dienen. (E. P. 211174 vom 19/8. 1922, ausg. 13/3. 1924.) OELKER.

James Henry Mackenzie, Sydney, *Dichtungsmittel für Metallbehälter.* Feingepulvertes Mehl, Bolus, Traganth- u. Akaziengummi werden gemischt, W. hinzugefügt, die M. zum Sieden erhitzt, mit Glycerin u. dann mit Harz u. CH_3OH versetzt. (A. P. 1422114 vom 19/8. 1920, ausg. 11/7. 1922.) KÜHLING.

William Joseph Owens, San Francisco, Calif., *Feuerbeständiges Dichtungsmittel*, welches aus einer Mischung von 1 Teil in anderthalb Teilen W. gel. Leim, 2 Teilen Gips, 1 Teil Magnesit u. $^3/_4$ Teilen Schlämmkreide besteht. (A. P. 1488765 vom 31/3. 1921, ausg. 1/4. 1924.) OELKER.

Henry V. Dunham, Mount Vernon, *Bindemittel für Holzgegenstände.* Wasserglas u. feinfaseriger Asbest wird zu einer dickfl., nicht absetzenden M. gemischt. (A. P. 1489991 vom 9/4. 1921, ausg. 8/4. 1924.) KÜHLING.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Ewald Fonrobert, *Vergleichende Untersuchung von Schellackersatzmitteln für Polituren und Politurlacke.* Die Prüfung geschah in der früher (Chem.-Ztg. 46. 513; C. 1922. IV. 440) angegebenen Weise. Die Mehrzahl der Prodd. ist völlig unbrauchbar. Das beste Material war *Albertolschellack.* (Chem.-Ztg. 47. 829—30. Wiesbaden.) RÜHLE.

Dello Ink Corporation, V. St. A., *Tinte.* Eine besonders für Füllfederhalter brauchbare Tinte, welche das beschriebene Papier bis zur Rückseite durchdringt u. deshalb durch Radieren nicht entfernt werden kann, wird erhalten durch Mischen eines Anilinfarbstoffes, wie Rosanilin oder Anilinblau, mit einem Aluminiumsalz, z. B. $Al_2(SO_4)_3$, einer organ. Säure, z. B. $C_2O_4H_2$, A. u. gegebenenfalls einem Verdickungsmittel wie Gummi. (F. P. 568003 vom 27/6. 1923, ausg. 13/3. 1924.) KÜ.

Nikolaus Ban, Charlottenburg, *Verfahren zum Putzen von aus Textilstoffen bestehenden Schuhen*, dad. gek., daß nacheinander zwei Lsgg. benutzt werden, die sich miteinander chem. umsetzen u. dadurch die abdeckende Farbe in. u. auf dem Stoff niederschlagen. Z. B. werden eine Lsg. von $BaCl_2$ u. nachher eine von Na_2SO_4 aufgetragen; dadurch wird im Stoff weißes $BaSO_4$ erzeugt. (D. R. P. 391092 Kl. 22g vom 25/3. 1923, ausg. 28/2. 1924.) SCHALL.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: **Karl Daimler**), Höchst a. M., *Herstellung von nach dem Trocknen wasserecht werdenden Putz- u. Anfärbemitteln*, dad. gek., daß die Putz- u. Anfärbemittel einen Zusatz von *Lignin*säuren, *Humin*säuren, huminsäurehaltigen Materialien oder von Oxydationsprodd. der vorerwähnten Körper oder kohliger techn. Abfallstoffe oder einem Zusatz von Salzen aller genannten Prodd., u. zwar sämtlich in hydrosoler oder hydrogeler Form erhalten. — Es erhalten so Möbelwachsbeizen, Ofenwichsen, Kaltpoliertinten, Wetterfarben usw. auf Oberflächen eine bessere Haftfestigkeit gegenüber W. (D. R. P. 393272 Kl. 22g vom 24/12. 1921, ausg. 31/3. 1924.) SCHALL.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: **Karl Daimler**), Höchst a. M., *Herstellung von pulverförmigen, in kaltem Wasser leicht auflösbaren wachshaltigen Putzmitteln* für Schuhe, Möbel, Fußböden usw., dad. gek., daß man Glanzstoffe mit wasserlöslichen Haftmitteln, wie Seifen, Farbstoffen, Sulfitpech, Dextrin, huminsaurem Alkali, ligninsaurem Alkali, bezw. solche enthaltenden oder sich chem. ähnlich verhaltenden Materialien unter Vermeidung einer den Klebepunkt der Komponenten erreichenden Temp. in fein verteilter Form vereinigt. — Den zu erhaltenden Prodd. fügt man Fällungsmittel hinzu u. verzögert durch besondere Maßnahmen die umsetzende Wrkg. der Fällungsmittel. (**D. R. P. 393275** Kl. 22g vom 19/11. 1922, ausg. 1/4. 1924.) SCHALL.

Gebrüder Kroner, Chemische Fabrik, Berlin, *Verfahren zur Umwandlung fester oder pulverförmiger Metallputzhalbfabrikate aus bekannten Grundstoffen in flüssige Metallputzmittel*, dad. gek., daß der Mischung Ammoniaksalze u. solche Stoffe beigegeben werden, die durch Aufgießen kochenden W. NH_3 freimachen. (**D. R. P. 393276** Kl. 22g vom 7/5. 1922, ausg. 31/3. 1924.) SCHALL.

Percy H. Walker und **John H. Bower**, Washington, *Mittel zum Reinigen metallischer Oberflächen*, bestehend aus einer Mischung von $(NH_4)_2SO_4$ u. $(NH_4)_2S_2O_8$, welche zum Gebrauch in stark verd. Alkalilauge gel. wird. (**A. P. 1484690** vom 27/2. 1919, ausg. 26/2. 1924.) KÜHLING.

Gustav F. Hemming, New Haven, Conn., *Poliermittel für die Herstellung von Tischmessern.* Das Mittel besteht aus den Abfallprodd. vom Polieren der Stahlmesser mit feinem Schmirgel, Bienenwachs u. Talg u. vom Reinigen der Messerschmiedwaren in einem Destillat. (**A. P. 1422707** vom 21/10. 1920, ausg. 11/7. 1922.) KAUSCH.

XXIV. Photographie.

S. E. Sheppard und **A. P. H. Trivelli**, *Bemerkungen über Professor Svedbergs Methode der Kornzerlegung photographischer Emulsionen.* Eine experimentelle Nachprüfung der von RENWICK (Photogr. Journ. **45**. 333 [1921]) an der Svedbergschen Methode der Analyse von Einkornschichten geübten Kritik, besonders in Hinblick auf die Schleierbildung beim Schmelzen u. Verd. der Emulsion u. auf die Möglichkeit der unvollständigen Entw. gewisser Silberkörner zeigte, daß bei der nötigen Vorsicht einerseits die Gefahr der Verschleierung sehr gering ist, andererseits die Entw. eine vollständige ist. (Scientif. Publ. Research Lab. Eastman Kodak Co. **6**. 45—46. 1922. Sep.) SACHTLEBEN.

S. E. Sheppard, *Über die Silberkeimtheorie der Entwicklung.* Die desensibilisierende Wrkg. von Chromsäurelsgg. erstreckt sich von den grobkörnigsten Negativemulsionen bis zu den feinsten kornlosen Lippmann-Emulsionen u. auch AgCl-Emulsionen. Mit feinkörnigen Emulsionen ist die Resensibilisierung durch sehr verd. KJ-Lsgg. verhältnismäßig einfach, aber sie wird fortschreitend weniger wirksam, da eine Kornvergrößerung eintritt. Danach scheint nicht nur die relative M. des primären Kerns zu dem Korn von Wichtigkeit zu sein, sondern mehr noch ihre Verteilung im Bromsilberkorn. Die Funktion des Kerns besteht darin, die Entwickelbarkeit eines gegebenen Korns zu sichern. (Scientif. Publ. Research Lab. Eastman Kodak Co. **6**. 43—44. 1922. Sep.) SACHTLEBEN.

S. E. Sheppard und **E. P. Wightman**, *Bemerkung über die Energiewechsel bei der Bildung des latenten Bildes einer photographischen Emulsion.* Wenn Licht auf ein Bromsilberkorn fällt, so können folgende Fälle von Energieaustausch eintreten: 1. Energie der Trennung des Ag^+ von Br^-. — 2. Energie des Verlustes eines Elektrons durch das Br^--Ion. — 3. Energie der Addition eines Elektrons an das Ag^+-Ion. — 4. Energie der Brommolekülbildung. — 5. Energie der B. des Br-Additionsprod. mit Gelatine. — 6. Energie der B. des Br-Substitutionsprod. mit

Gelatine. — 7. Energie des Verlustes eines Elektrons durch das Ag-Mol. oder Atom. Von diesen sieben Möglichkeiten scheinen die ersten fünf die wahrscheinlichsten zu sein. (Scientif. Publ. Research Lab. Eastman Kodak Co. 6. 154 bis 156. 1922. Sep.) SACHTLEBEN.

A. Reychler, *Photochemische Studien.* III. *Über die Reduzierbarkeit des Bromsilbers in der photographischen Platte.* (II. vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 7; C. 1924. I. 2765.) Vf. stellt 2 Versuchsreihen an. — 1. Belichtete Platten werden verschieden lange im Entwickler gebadet. — 2. Unbelichtete Platten werden verschieden lange gebadet u. dann belichtet. Aus dem im Mikrometer gemessenen Anschwellen der Platten schätzt er die Menge des wirksamen Entwickler ausreichend zur Red. von ca. 10% des vorhandenen AgBr. Er findet beim Fixieren im 1. Falle starken photograph. Effekt an der Oberfläche, im 2. Falle sehr schwachen Effekt auf die ganze Schicht der Platte verteilt. Er erklärt das dadurch, daß im 1. Falle der ins Innere dringende Entwickler bereits an der Oberfläche verbraucht ist. Den schwachen Effekt im 2. Falle führt er auf schwache Beweglichkeit des Entwicklers in der Gelatine zurück. Vf. benutzt Gevaert-Ultrarapidplatten u. als Entwickler Metol u. Hydrochinon. — Vf. glaubt, daß die „Silberkeim"-Theorie LÜPPO-KRAMERS unvereinbar ist mit den in Mitt. II. (l. c.) angestellten Betrachtungen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 12—16.) LESZYNSKI.

E. R. Bullock, *Über Fortpflanzungseffekte bei photographischen Badeprozessen bei Abwesenheit von Bewegung.* Bei einem vertikal in eine $K_3Fe(CN)_6$ + KJ-Lsg. getauchten u. in Ruhe darin belassenen Silberbilde ist das Maß des Ausbleichens am unteren Teil größer, als an dem oberen. Vf. führt diese Erscheinung auf das Auftreten von Konvektionsströmen in der Lsg. zurück, die durch Änderung des Vol. u. der D. sowohl der Lsg., als auch des Bildes bedingt sind. Bei den Bleichprozessen wird Halogen der Lsg. entzogen, die D. der Lsg. wird vermindert, es tritt eine Aufwärtsströmung entlang der Oberfläche des Silberbildes ein. Bei Ausschluß autokatalyt. Vorgänge muß der Strom die Wrkg. haben, daß er die Rk. an der Stelle beschleunigt, wo er beginnt, bei Bleichprozessen am unteren Teil. In silber- oder halogensilberlösenden u. Entwicklungsbädern (Standentwicklung) findet ein Abwärtsströmen der Lsg. statt, die Einw. ist am oberen Ende größer, als am unteren. (Scientif. Publ. Research Lab. Eastman Kodak Co. 6. 15—19. 1922. Sep.) SACHTLEBEN.

L. A. Jones und **M. F. Fillius**, *Die Kennzeichen des Glanzes photographischer Papiere.* Der Glanzfaktor eines photograph. Papiers, das heißt das Verhältnis von regulär zu diffus von dessen Oberfläche zurückgeworfenen Lichtes, wird gegenwärtig noch durch allgemeine Ausdrücke, wie matt, halbmatt, velvet oder glänzend angegeben. Zur genauen Best. des Faktors wurde zunächst ein „Goniophotometer" konstruiert, das es gestattet, Beleuchtungs- u. Beobachtungswinkel auf jeden beliebigen Wert einzustellen, später ein „Glanzmesser" zur direkten Messung des Glanzes unter bestimmten, mit Hilfe des „Goniophotometers" als die günstigsten erkannten Bedingungen. Vff. zeigen auf Grund von Messungen mit dem Glanzmesser unter anderem, daß die Behandlung der Oberfläche mit Baryt (oder Emulsion) den Glanz bei verschiedenen Rohpapieren nicht in der gleichen Richtung beeinflußt. — Die Schwärzung der Oberfläche eines Papiers durch beim Entwickeln sich ausscheidende Silberpartikelchen vermindert den Anteil diffus zurückgeworfenen Lichtes, ohne die Höhe des regulär reflektierten Lichtes merklich zu beeinflussen, u. bewirkt somit ein beträchtliches Anwachsen des Wertes für den Glanzfaktor. (Scientif. Publ. Research Lab. Eastman Kodak Co. 6. 20—30. 1922. Sep.) SACHTL.

Schluß der Redaktion: den 23. Juni 1924.