Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II. Nr. 6. 6. August

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

James Walker, *Alexander Crum Brown.* Nachruf auf den am 26. März 1838 in Edinburgh geborenen u. am 28. Oktober 1922 verstorbenen Chemiker. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **43.** 268—76. 1923.) BECKER.

K. A. Hofmann und **Paul Kronenberg**, *Die Darstellung von Ozon mittels Flammen als Vorlesungsversuch.* Die B. von O_3 aus O_2 mittels H_2-, Leuchtgas- oder C_2H_2-Flammen gelingt, indem man durch einen Gebläsebrenner das Brenngas in den O_2-Strom hineinführt, das Gas also durch das innere Rohr des Brenners leitet. Nach Entzünden des Gases wird der Brenner in einen ausgebauchten Zylinder geführt, durch dessen obere Öffnung mittels eines Stopfens ein Quarzreagensglas eingesetzt ist. Während des Vers. läuft durch dieses Quarzgefäß dauernd W., das gebildete O_3 entweicht durch eine seitlich angeschmolzene Röhre (Abb. im Original). Bei Benutzung einer H_2-Flamme werden die besten O_3-Ausbeuten erhalten, wenn das innere, H_2-zuführende Rohr des Gebläsebrenners $^1/_4$—$^1/_2$ mm über das äußere, O_2-zuführende Rohr hervorragt u. wenn 15 l H_2 u. 250 l O_2 in 1 Stde. durchgehen; Höhe der Flamme ca. 2 mm, Durchmesser 1 mm. Ebenso mit Leuchtgas; in beiden Fällen gibt das aus der seitlichen Röhre entweichende Gas O_3-Rkk.; das an der Außenwand des Quarzgefäßes niedergeschlagene W. gibt H_2O_2-Rkk. — Bei C_2H_2-O_2 muß das innere Rohr des Brenners 2 mm unterhalb des äußeren enden, Gasdurchgang: 2,5—5 l C_2H_2 u. 150—200 l O_2 pro Stde. Auf dasselbe Vol. Brenngas berechnet sind die O_3-Ausbeuten bei der C_2H_2-Flamme 4—5mal so groß als bei H_2. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 1200—1203. Berlin, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

W. M. Thornton, *Die Kurven des periodischen Gesetzes.* II. (I. vgl. Philos. Magazine [6] **34.** 70; C. **1918.** I. 1) Vf. bespricht die Schwankungen in den spiraligen Kurven, welche entstehen, wenn man die D. der Elemente in der Abhängigkeit vom At.-Gew. aufträgt. Dabei wurden die verschiedenen Arten der geometr. Darstellungen dieser Periodizität erörtert. (Philos. Magazine [6] **46.** 442—48. 1923. Newcastle-on-Tyne, Armstrong Coll.) BECKER.

Ernst Cohen und **J. Kooy**, *Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie.* IV. (Vgl. Ztsch. f. phys. Ch. **94.** 471; C. **1920.** III. 304.) (Ztschr. f. physik. Ch. **109.** 81—96. — C. **1924.** II. 3.) K. WF.

Ernst Cohen und **A. L. Th. Moesveld**, *Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie.* V. (IV. vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. f. physik. Ch. **109.** 97—99. — C. **1924.** II. 3.) K. WOLF.

Ernst Cohen, **W. D. Helderman** und **A. L. Th. Moesveld**, *Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie.* VI. (V. vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. f. physikal. Ch. **109.** 100—8. — C. **1924** II. 3.) K. WF.

Ernst Cohen, *Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie.* VII. (VI. vgl. vorst. Ref.). (Ztschr. f. physikal. Ch. **109.** 109—10. — C. **1924.** II. 4.) K. WOLF.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, mono- und plurivariante Gleichgewichte.* XXVI. *Gleichgewichte von n Komponenten in r Phasen.* (XXV. vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **33.** 33; C. **1924.** I. 2225.) Mathe-

mat. Ableitungen, welche im Auszuge nicht wiedergegeben werden können. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **33**. 229—40) Sahmen.

F. A. H. Schreinemakers, *In-, mono- und plurivariante Gleichgewichte.* XXVII. *Singuläre Gleichgewichte.* (XXVI. vgl. vorst. Ref.) Wenn in einem Gleichgewicht zwischen r Phasen eine Rk. zwischen r' Phasen ($r' < r$) stattfindet, so wird das Gleichgewicht zwischen den r' Phasen „singulär" genannt. Verschiedene Fälle von singulären Gleichgewichten werden theoret. untersucht. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **33**. 348—57. Leiden.) Sahmen.

Megh Nad Saha, *Über die physikalischen Eigenschaften von Elementen bei hohen Temperaturen.* Vf. gibt einen Auszug von Gedankengängen, welche das Problem der physikal. Eigenschaften von Elementen bei hohen Tempp. behandeln u. welche aber zu keinem positiven Ergebnis geführt haben. 1. Bindung eines Elektrons mit einem Proton; 2. Anwendung des Gesetzes der Reaktionsisochore auf die Ionisation des H-Atoms; 3. Anwendung der Reaktionsisobare auf die Ionisation des H-Atoms; 4. Elektr. u. opt. Eigenschaften ionisierter Gase; 5. Die freie Weglänge von Elektronen in der M. eines ionisierten Gases. (Philos. Magazine [6] **46**. 534—43. 1923.) Becker.

F. M. Jaeger und **D. W. Dijkstra**, *Das Mengenverhältnis der isotopen chemischen Elemente.* Da alle Isotopen eines Elements denselben Platz im period. System einnehmen, sind ihre Atomvolumina wahrscheinlich gleich u. ihre spezif. Geww. proportional den At.-Geww. Bei einer Änderung des Mengenverhältnisses der Isotopen muß das spezif. Gew. des Isotopengemenges oder der daraus dargestellten Verbb. sich ändern. Um festzustellen, ob das Verhältnis der Isotopen im *Si* von ird. Herkunft dasselbe ist wie im Si kosm. Ursprungs, wurde aus 6 verschiedenen terrestr. Mineralien u. aus 6 Meteoriten (Chondriten) *Tetraäthylsilican*, $Si(C_2H_5)_4$, dargestellt. Kp.$_{760}$ 154,95°. Ein Verf. zur Reinigung des $Si(C_2H_5)_4$ wird beschrieben. D.^{20} des Tetraäthylsilicans aus terrestr. Mineralien 0,76734 ± 0,00005 u. aus Meteoriten 0,76735 ± 0,00003. Die Unterschiede der D.D. der verschiedenen Präparate sind größer als die Beobachtungsfehler. Die Brechungsindices aller Isotopen müssen gleich sein, da sie nur von der äußersten Elektronenschale abhängen, u. beobachtete Unterschiede zwischen den Brechungsindices verschiedener Präparate müssen Spuren von Verunreinigungen zugeschrieben werden. Da bei den untersuchten Tetraäthylsilicanpräparaten die Abweichungen der Brechungsindices vom Mittel annähernd parallel waren den Abweichungen der D.D. vom Mittel, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die Unterschiede der D.D. nicht zusammenhängen mit verschiedenen Mengenverhältnissen der isotopen Siliciumarten. Man muß das Mengenverhältnis der Isotopen im terrestr. u. kosm. Si als innerhalb der zurzeit erreichbaren Grenzen der Genauigkeit konstant betrachten, u. das At.-Gew. ist in der Tat eine Naturkonstante. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **33**. 333—47. Groningen, Univ.) Sahmen.

C. Runge, *Isotope des Quecksilbers und Wismuts und die Satelliten ihrer Spektrallinien.* Bemerkung des Vfs., daß die in der Arbeit von Nagaoka, Sugiura u. Mishima (S. 275) konstatierte Beziehung zwischen den Wellenlängen der von diesen Autoren mit großer Genauigkeit gemessenen Satelliten der Spektrallinien des Hg u. Bi einerseits, der Isotopen dieser Elemente andererseits sicher nur auf einem Zufall beruht; an einem ganz willkürlich herausgegriffenen Beispiel einer Zahlenreihe zeigt Vf., daß auch solche beliebigen Zusammenstellungen mit Wellenlängen einzelner Satellitlinien in Beziehung zu bringen sind, da letztere überaus zahlreich sind. (Nature **113** 781. Göttingen, Univ.) Frankenburger.

M. Bodenstein, **O. Hahn**, **O. Hönigschmidt** und **R. J. Meyer**, *Vierter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.* (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 181. — C. **1924**. I. 2854.) Behrle.

Friedrich Wolff, *Vergiftungsversuche an Nickelkatalysatoren.* Techn. Nickelsulfat liefert weniger wirksame Präparate von akt. *Ni.* Die verunreinigenden Beimengungen von Eisenoxyd, die bei der Darst. des Katalysators aus voluminösem $Fe(OH)_3$ entstanden sind, verursachen vermutlich durch Verhüllung der wirksamen Stellen der Ni-Oberfläche die hemmende Wrkg. des Katalysators. Es konnte eine direkte Proportionalität zwischen Giftmenge u. Größe der Wrkg. erkannt werden, die Schlüsse auf die Struktur des Katalysatorpräparats zuließ. Derartige Vergiftungserscheinungen beruhen wohl nicht auf chem. Eigenschaften, sondern eher auf Adsorptionserscheinungen. (Journ. f. prakt. Ch. **107.** 159—64. Gießen, Univ.) Ho.

A_1. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

A. Sommerfeld, *Die Erforschung des Atoms.* Zusammenfassender Vortrag. (Umschau **28.** 501—5. München.) Behrle.

Fabian M. Kannenstine, *Die Lebensdauer des metastabilen Heliums.* Vf. wiederholt die früheren Verss. über die Lebensdauer des metastabilen He (Astrophys. Journ. **55.** 345 [1922].); unter gewissen experimentellen Bedingungen stellt er eine mittlere Lebensdauer von etwa $^1/_{140}$ Sek. für dasselbe fest. Die „krit. Frequenz" eines Wechselstroms für den Eintritt der Bogenentladung bei 4,8 Volt Spannung hängt in einem gewissen Bereich nur wenig vom Druck ab (sie sinkt von 260 Perioden/sec bei 0,15 mm Druck auf 120 Perioden/sec bei 0,75 mm; dann auf 70 bei 2 mm u. bleibt dann prakt. konstant: 70 Perioden/sec bei 10 mm). Auch die Länge des Bogens hat wenig Einfluß auf die krit. Frequenz, beide Tatsachen sprechen für die Existenz eines relativ langlebigen anormalen Atoms u. gegen eine „Weiterreichung" der Strahlung, die eine starke Druckabhängigkeit bedingen würde; die Abweichung der Werte für die krit. Frequenz von einer geraden Linie (in Abhängigkeit vom Druck) bei niederen Drucken läßt sich auf ein Wegdiffundieren von Atomen aus dem Bogen zurückführen. Die ermittelte Lebensdauer von $^1/_{140}$ Sek. anstelle einer unbegrenzt langen Lebensdauer ist vermutlich durch die Anwesenheit von Verunreinigungen verursacht, welche beim Zusammenstoß mit einem Atom im anormalen Zustand es — entgegen dem Auswahlprinzip in den normalen Zustand versetzen. (Astrophys. Journ. **59.** 133—41. Ryerson Phys. Lab.) Frankenburger.

A. J. Dempster, *Die bestimmenden Faktoren für die Lebensdauer des metastabilen Heliums.* Im Anschluß an Kannenstine (vgl. vorst. Ref.) gibt Vf. eine Theorie, in der die Einflüsse von Verunreinigungen u. des Wegdiffundierens mathemat. behandelt werden. Hat die Verunreinigung einen konstanten Partialdruck $= 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mm Hg u. ist der Diffusionskoeffizient für die metastabilen Atome $= {}^1/_3$ des für das n. He nach der kinet. Theorie gültigen, so ergibt sich Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund unter der Annahme, daß Stöße gegen die Wand eine Umwandlung der metastabilen in n. He-Atome bewirken. Ferner zeigt es sich, daß die Abhängigkeit der Wechselstromfrequenz des Entladungsstromes im verd. He vom Druck sich weniger klar auf grund der Annahme einer Diffusion der Strahlung (Weiterreichen von Atom zu Atom) deuten läßt, als mit der Annahme der Existenz eines metastabilen Zustands der He-Atome, der jeweils bis zu seiner Zerstörung durch Zusammenstöße mit verunreinigenden Stoffen oder den Wänden bestehen bleibt. (Astrophys. Journ. **59.** 142—47. Ryerson Phys. Lab.) Frankenburger.

W. Heisenberg, *Bemerkung zu einer Arbeit von F. von Wiśniewski: „Zur Theorie des Heliums".* Vf. lehnt die Ausführungen von v. Wiśniewski (Physikal. Ztschr. **25.** 135; C. **1924.** I. 2857) ab, weil eine unmechan. Annahme zugrunde liegt. (Ztschr. f. Physik **25.** 175—76. Göttingen.) Behrle.

Hawksworth Collins, *Die Struktur des Wismuts.* Vf. begründet die von ihm

(vgl. Chem. News **121**. 220; C. **1921**. III. 977) aufgestellte Struktur des *Bi* mit Hilfe des Gesetzes der relativen Voll. u. Bildungswärmen. (Chem. News **129**. 1—2.) Behrendt.

O. Hassel und **H. Mark**, *Über die Struktur des Wismuts.* Vff. prüfen die von Ogg (Philos. Magazine [6] **42**. 163; C. **1921**. III. 930) u. James (Philos. Magazine [6] **42**. 193; C. **1921**. III. 930) angegebene Struktur des *Bi* nach dem Drehkrystallverf. nach, indem sie Drehaufnahmen um die [100], [110], [111] u. [112] Richtungen herstellen. Mit Hilfe der quadrat. Form werden dann sämtliche Interferenzmaxima diskutiert u. mittels des Strukturfaktors die Parameterwerte bestimmt. Es ergab sich, daß *Bi* ditrigonal skalenoedr. in der Raumgruppe D_{3d}^5 krystallisiert. Das Elementarparallelepiped ist ein allseitig flächenzentriertes Rhomboeder, das 8 Bi-Atome enthält. Atomkoordinaten: (000), ($^1/_2{}^1/_2$0), ($^1/_2$0$^1/_2$), (0$^1/_2{}^1/_2$); ($^1/_2 + x$, x, x), (x, $^1/_2 + x$, x), (x, x, $^1/_2 + x$), ($^1/_2 + x$, $^1/_2 + x$, $^1/_2 + x$). Rhomboederkante $r = 6{,}57$ Å., Polkantenwinkel $\alpha = 87^0\,34'$. $x = 0{,}022$ bis $0{,}035$. (Ztschr. f. Physik **23**. 269—77. Berlin-Dahlem.) Becker.

R. B. Wilsey, *Die Krystallstruktur von Silberjodid.* Vf. untersucht die kub. u. hexagonale Form des *AgJ* nach der Pulvermethode unter Verwendung von K-Mo-Strahlung. Die Proben wurden aus $AgNO_3$ u. KJ hergestellt. Dabei zeigte sich, daß trotz des Innehaltens gleicher Bedingungen der Nd. von AgJ in seiner Krystallstruktur stark wechselte, indem einmal nur die kub. Modifikation, das andere Mal Gemische der kub. u. der hexagonalen Modifikationen vorlagen, wobei aber auch die hexagonale Modifikation in verschiedenen Mengenverhältnissen vertreten sein konnte. Die Auswertung der Röntgenogramme ergab für die kub. Modifikation des *AgJ* Diamantstruktur (Zinkblendetypus) mit einer Kantenlänge des Elementarwürfels (4 Moleküle) $a = 6{,}493$ Å. Die hexagonale Modifikation besitzt ZnO-Struktur mit 2 Molekülen im Elementarparallelepiped, dessen Basiskante $a = 4{,}593$ Å. bei einem Achsenverhältnis $c/a = 1{,}633$ ist. Der kleinste Abstand benachbarter Atome ist in beiden Fällen gleich 2,812 Å. Neu bestimmt wurden *Ag*, *AgCl* u. *AgBr*. Das kub. flächenzentrierte Gitter des ersteren besitzt eine Kantenlänge von $a = 4{,}078$ Å. AgCl u. AgBr krystallisieren im NaCl-Typus. Die Kantenlängen sind 5,540 Å. bezw. 5,768 Å. Der Abstand benachbarter Atome beträgt bei diesen 3 Strukturen 2,884, 2,770, 2,884 Å. (Philos. Magazine [6] **46**. 487—96. 1923. Rochester [N. Y.].) Be.

F. Rinne, **J. Leonhardt** und **H. Hentschel**, *Die Raumgruppe des Olivins.* Vff. untersuchen die Krystallstruktur des *Chrysoliths* (Olivingruppe) mit Hilfe von Drehdiagrammen um [001], [100], [011] u. [101]. Die Auswertung ergab, daß der rhomb. bipyramidale *Olivin* der Raumgruppe $\mathfrak{V}_h^5$ angehört. Im Elementarkörper sind 4 Moleküle. Chrysolith (mit Mg : Fe = 6 : 1) besitzt die Abmessungen $a = 4{,}77$, $b = 10{,}28$, $c = 6{,}00$ Å. $D._{berechnet} = 3{,}36$. (Ztschr. f. Krystallogr. **59**. 548—54. Leipzig, Univ.) Becker.

Lewis Simons, *X-Strahlenelektronen von kleiner Geschwindigkeit.* Vf. untersucht die Absorption der von Röntgenstrahlen lichtelektr. ausgelösten Elektronen in Gasen. Dabei scheinen jene Elektronen eine maßgebende Rolle zu spielen, deren Geschwindigkeit kleiner ist, als die Gleichung $^1/_2\, m\, v^2 = h\, \nu$ verlangt. Die experimentelle Unters. über die Geschwindigkeitsverteilung solcher langsamen, an *Au* ausgelösten Elektronen ergab, daß 85°/$_0$ aller ausgelösten Elektronen Geschwindigkeiten unter 2 Volt haben. Vf. deutet diese große Anzahl langsamer Elektronen als Glühelektronen, welche aus den durch Rückstoß bei der Emission von Elektronen erhitzten Molekülen entstehen. Denn als sekundäre, durch Röntgenstrahlen erzeugte Elektronen können sie nicht angesehen werden, da sie von zu geringer Intensität sind. Aus der von Richardson („The Emission of Elektricity from hot Bodies" 1916) für einen Glühelektronenstrom in einem Gegenfeld abgeleiteten Formel $\log (i/i_0) = - n\, e\, V/R\, T$ (V = Gegenpotential, T = abs. Temp., i_0 = Strom-

stärke, welche durch das Gegenpotential auf i reduziert wird, n = Molekülzahl pro ccm) berechnet der Vf. unter Voraussetzung der Maxwellschen Verteilung der Geschwindigkeiten eine Temp. von 11000° für das Rückstoßmolekül. Doch ergibt die Berechnung der dieser Temp. entsprechenden Geschwindigkeit beim Rückstoß keine hinreichende Übereinstimmung, um diese Hypothese zu sichern. Es ist möglich, daß diese langsamen Elektronen durch eine noch ungeklärte Wrkg. der primären Röntgenelektronen von hoher Geschwindigkeit auf die äußeren Elektronen des betr. Mol., welches als Sekundärstrahler verwendet wird, entstehen. (Philos. Magazine [6] **46**. 473—80. 1923. London, Birkbeck Coll.) Becker.

G. A. Carse und **D. Jack**, *Über die X-Strahlen-Korpuskularemission von Eisen im magnetisierten und unmagnetisierten Zustand.* Vff. messen das Verhältnis der Ionisation, welche durch sekundäre korpuskulare Strahlen von Metallplatten, die sich in einem Magnetfeld befinden, ausgelöst wird zu der Ionisation, welche von der an derselben Platte im unmagnetisierten Zustand ausgelösten Sekundärstrahlung herrührt. Einmal verwenden die Vff. *Fe*, das zweitemal zum Vergleich *Cu*, da dieses nicht magnetisierbar ist. Es wurden die Röntgenstrahlen einer Gasentladungsröhre auf die betreffende Metallplatte auffallen gelassen u. die sekundäre Strahlung mittels einer Ionisationskammer gemessen. Dabei zeigte sich, daß außerhalb der Fehlergrenze kein Unterschied in der Stärke des von unmagnet. *Fe* u. magnet. *Fe* emittierten Sekundärstromes besteht. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh **43**. 226—29. 1923. Edinburgh, Univ.) Becker.

Rabindra N. Chaudhuri, *Die Bewegung von Elektronen in Gasen bei gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern.* (Vgl. Richardsen u. Chaudhuri, Philos. Magazine [6] **45**. 337; C. **1923**. III. 1297.) Als Kathode verwendet Vf. einen Glühdraht, der von einer zylindr. Anode umgeben ist. Zwischen Kathode u. Anode wird eine kleine beschleunigende Spannung angelegt, um den emittierten Elektronen eine gewisse Geschwindigkeit zu erteilen. In Richtung des Glühdrahts wirkt ein von 2 Spulen erzeugtes Magnetfeld. Wird die Entladungsröhre evakuiert, dann fällt die Stromstärke des Elektronenstroms bei zunehmendem Magnetfeld von einer gewissen Feldstärke an gegen Null ab, da die Elektronen dann abgelenkt werden. Befindet sich dagegen im Rohr noch ein Gasrest, dann bleibt selbst bei höheren Feldstärken des Magnetfeldes noch ein gewisser Reststrom in der Röhre bestehen, der ein Bruchteil desjenigen Elektronenstroms ist, der ohne angelegtes Magnetfeld von der Kathode zur Anode geht. Dieser Reststrom ist dem Gasdruck in der Röhre proportional. In *Ar* ist der Reststrom sehr klein. Bei 10^{-2} mm Druck beträgt er nur 0,1%. Dagegen ist er in *CO* größer u. beträgt hier 13,1% des Elektronenstromes ohne Magnetfeld. Bis zu dem Ionisierungspotential des Gases kann die Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen gesteigert werden, ohne daß der Reststrom ansteigt. Wird aber das Ionisierungspotential überschritten, dann steigt auch die Reststromstärke an. Nimmt man an, daß der Reststrom von Elektronen herrührt, die in gewissen Zeiten mit den Gasmolekülen zusammenstoßen, dann ergibt sich eine Methode, um die freien Weglängen der Elektronen in dem betreffenden Gas zu berechnen. Danach ergibt sich für Ar bei 760 mm Druck $\lambda = 32{,}0 \cdot 10^{-5}$ cm, für CO $\lambda = 2{,}2 \cdot 10^{-5}$ cm, während die aus der kinet. Gastheorie berechneten Werte für Ar $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ cm u. für CO $3{,}25 \cdot 10^{-5}$ cm sind. Für CO ergibt sich also eine genügend gute Übereinstimmung, während nach der Methode des Vfs. für Ar etwa zehnmal größere Werte herauskommen. Eine Erklärung kann dafür nicht gegeben werden. (Philos. Magazine [6] **46**. 461—72. 1923.) Becker.

R. N. Chaudhuri, *Die Bewegung von Elektronen in Wasserstoff unter dem Einfluß gekreuzter elektrischer und magnetischer Felder.* Vf. untersucht nach der im vorst. Ref. angegebenen Methode die Bewegung von Elektronen in *Wasserstoff*. Auch hier ist eine Proportionalität zwischen Gasdruck u. dem Reststrom zu beobachten, doch ergibt sich,

daß die Stromstärke des Reststromes von der Temp. der Glühkathode abhängt. Mit zunehmender Kathodentemp. nimmt der Reststrom ab. Während bei etwa $3,6 \cdot 10^{-2}$ mm Druck bei 1730° abs. der Reststrom noch 47,9% beträgt, sinkt er bei 2045° abs. auf 12,7% herab. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Vff. an, daß der Wasserstoff in der Umgebung des Glühdrahtes dissoziiert wird u. daß diese Dissoziation um so stärker eintritt, je höher die Temp. ist. Da die freie Weglänge der Elektronen in atomarem H größer ist als in H_2, muß mit Bildung größerer Mengen von H auch der Reststrom abnehmen. Die aus diesen Verss. berechneten freien Weglängen der Elektronen im Wasserstoff ergeben sich bei 1740° abs. zu $2,15 \cdot 10^{-5}$ cm, bei 2015° zu $8,5 \cdot 10^{-5}$ cm bei 760 mm Druck. Aus der kinet. Gastheorie berechnen sich die Weglängen in molekularem H_2 zu $6,3 \cdot 10^{-5}$ cm, in atomarem H zu $25,2 \cdot 10^{-5}$ cm. Die nicht sehr gute Übereinstimmung beider Werte führt der Vf. darauf zurück, daß es nicht möglich ist zu berechnen, welcher Teil des Reststromes von Elektronen u. welcher Teil von Ionen gebildet wird. (Philos. Magazine [6] **46**. 553—64. 1923. London, Kings Coll.) Becker.

O. S. Duffendack und **K. T. Compton**, *Dissoziation des Wasserstoffs und Stickstoffs mittels angeregter Quecksilberatome.* Vf. bilden in H_2-Atmosphäre einen Bogen zwischen erhitztem W-Draht u. einer Ni-Anode; die stattfindende Dissoziation des H_2 wird mittels der Druckabnahme verfolgt, die infolge der Oxydation des atomaren H durch beigefügtes CuO u. Ausfrieren des entstehenden W.-Dampfes resultiert. Im reinen H_2 findet unterhalb einer Minimumspannung (13 V) nur die durch die h. Kathode bewirkte Dissoziation des H_2 statt, oberhalb der Minimumspannung der Bogenbildung (16 V) ist der Umsatz etwas erheblicher, sinkt jedoch etwas mit steigender Spannung bis 65 V, der höchsten angewendeten Spannung. Im Hg-Bogen ist indessen die Dissoziation mindestens 10mal stärker im 5 V-Bogen u. 3mal stärker im 10 Volt-Bogen. Die rasche Dissoziation wird auf „Stöße zweiter Art" zurückgeführt, wobei die H_2-Moleküle die Energie zur Dissoziation von erregten Hg-Atomen im $2\,p_2$-Zustand erhalten. Entsprechende Verss. mit N_2 in Anwesenheit von reinem Mg zur Absorption des dissoziierten N zeigen ebenfalls die dissoziierende Wrkg. erregter Hg-Atome, allerdings nur zu einem Zehntel des für H_2 gefundenen Betrages. Es werden Gründe dafür angeführt, daß im N_2 die Dissoziation durch im 2 P-Zustand befindliche Hg-Atome bewirkt wird. Dieser Schluß wird durch die von anderen Autoren beobachtete Abnahme des H_2 in Anwesenheit von P-Dampf gestützt, ist aber mit dem analogen Effekt in As-Dampf noch nicht vereinbar. Das Verschwinden des N_2 infolge von Elektronenstößen ist bei 25 V noch gering, wächst bei 70 V auf den 4fachen Wert, auf den 10fachen oberhalb 70 V. Über 70 V bildet sich eine sehr aktive Form des N_2, durch eine „Flammenerscheinung" gekennzeichnet. (Physical Review [2] **23**. 583—92. Princeton Univ.) Frankenburger.

R. Seeliger, *Der normale Kathodenfall der Glimmentladung.* (Vgl. Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **20**. 353; C. **1924**. I. 2667) Zusammenfassende Diskussion der bisher zur Verfügung stehenden, auf den n-Kathodenfall bezüglichen Erfahrungstatsachen, nebst einer kurzen Besprechung der bisher vorgeschlagenen Theorien von Stark, Holm u. Skinner. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **19**. 222—52. 1923. Greifswald.) K. Wolf.

A. Günther-Schulze, *Normaler Kathodenfall der Glimmentladung und Ablösearbeit der Elektronen.* (Vgl. Ztschr. f. Physik **20**. 1; C. **1924**. I. 1892.) Im Anschluß an Schaufelberger (Ann. d. Physik [4] **73**. 21; C. **1924**. I. 395) ergibt sich, daß zwischen dem n. Kathodenfall V_n an einem Metall u. der Ablösearbeit φ der Elektronen die einfache Beziehung $V_n = C \cdot \varphi$ besteht, wobei die Konstante C für das benutzte Gas charakterist. ist. Mit Hilfe dieser Beziehung u. den Messungen von Schaufelberger werden vorläufige Werte von φ für *K*, *Bi*, *Ni*,

Cd, Ir, Ca, Pb, Sn, Au, Pd berechnet. (Ztschr. f. Physik **24**. 52—55. Charlottenburg.) K. Wolf.

A. Günther-Schulze, *Die Energieverteilung an der Kathode der Glimmentladung.* (Nachtrag.) (Vgl. Ztschr. f. Physik **19**. 313. **22**. 70; C. **1924**. I. 2667. 2328.) Vf. bestimmt die Kathodenfallenergie bei der Glimmentladung an einer ebenen, auf Zimmertemp. befindlichen Quecksilberkathode durch dessen Erwärmung in bestimmten Zeitintervallen. Dabei ergab sich, daß die Kathode bei der Glimmentladung in H_2 im Mittel 80,0%, in N_2 im Mittel 84,3% u. in *Wasserdampf* 85,3% der Kathodenfallenergie aufnimmt. Welcher Bruchteil dieser Energie unmittelbar durch die Kationen zur Kathode transportiert wird u. welcher sekundär durch Leitung zu ihr gelangt, läßt sich durch die Verss. nicht entscheiden. (Ztschr. f. Physik **23**. 334—36. Charlottenburg. Physikal. Techn. Reichsanstalt.) Becker.

P. Ludewig und **F. Reuther**, *Untersuchung der durch Radiumstrahlen hervorgebrachten Farbänderung von Krystallen mit Hilfe des Ostwaldschen Farbmeßverfahrens.* I. *Bestrahlung von farblosem Steinsalz.* (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1924**. 226—32. — C. **1924**. I. 124.) Behrle.

Wheeler P. Davey, *Strahlung.* Vf. bespricht in Fortsetzung der früheren Abhandlung (S. 150) das Bohrsche Atommodell u. die Erscheinungen der Fluorescenz, Emission, Absorption, Streuung von Röntgenstrahlen. Ein umfangreiches Literaturregister ist beigefügt. (Journ. Franklin Inst. **197**. 629—66. Schenectady [N. Y.], General Electric Co.) Becker.

W. Wien, *Die Leuchtdauer der Atome.* Beschreibung der Kanalstrahlen u. ihrer Wrkgg. (Umschau **28**. 441—43.) Becker.

N. Ahmad, *Absorption von harten γ-Strahlen durch Elemente.* Vf. bestimmt die Absorption harter, von *Ra B + C* ausgehender γ-Strahlen, welche durch 1 cm Pb filtriert wurden, durch *H, C, O, Al, S, Fe, Ni, Cu, Zn, Ag, Sn, Pt, Hg, Pb, Bi, Th, U.* Dabei zeigt sich, daß bei den γ-Strahlen die Absorption vom gleichen Typus ist wie jene der Röntgenstrahlen. Die Atomabsorption läßt sich bei allen gemessenen Elementen durch die Formel:

$$\mu_A = 1{,}68 \cdot 10^{-25} Z + 1{,}60 \cdot 10^{-31} Z^4$$

wiedergeben, wobei Z die Ordnungszahl des betreffenden Elementes bedeutet. Berechnet man die Absorption pro Elektron, so erhält man diese von H mit $1{,}668 \cdot 10^{-25}$ annähernd logarithm. ansteigend bis U mit $3{,}028 \cdot 10^{-25}$. Ausnahmen in diesem gleichmäßigen Anstieg machen *Pb* u. *Zn*, indem bei diesen Elementen die Absorption pro Elektron kleiner ist als bei den vorangehenden. Vf. erklärt dies daraus, daß das primäre γ-Strahlenbündel im ersten Fall die *K*-Strahlung des Pb, im zweiten Fall die *L*-Strahlung des Pb enthielt, u. daß durch die krit. Absorptionsgrenzen dieser Wellenlängen die Resultate bei Pb u. Zn verfälscht erscheinen. - Aus der Absorptionsterme berechnet Vf. die mittleren Wellenlängen des γ-Strahlenbündels zu 0,015 u. 0,019 Å, in guter Übereinstimmung mit anderen Berechnungen. (Proc. Royal Soc. London Serie **A 105**. 507—19. Cambridge.) Be.

Israel Maizlish, *Die Zerstreuung von X Strahlen.* Nach Besprechung der auf der klass Elektrodynamik fußenden Streutheorien von Thomson, Schott u. Debye gibt der Vf. eine Abänderung der Thomsonschen Theorie, indem er mit abnehmendem Streukoeffizienten eine desgleichen abnehmende Asymmetrie annimmt. Die mathemat. Ableitung ist ausführlich angegeben. (Journ. Franklin Inst. **197**. 667 bis 690. Minnesota, Univ.) Becker.

W. H. Keesom und **J. de Smedt**, *Über die Streuung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten.* (Journ. de Physique et le Radium [6] **5**. 126—28. — C. **1923**. III. 287.) Behrle.

W. Kossel, *Bemerkung zur scheinbaren selektiven Reflexion von Röntgenstrahlen an Krystallen.* (Vgl. Clark u. Duane, Proc. National Acad. Sc. Washington **9**.

126. 131; C. **1923**. III. 104. 105.) Vf. versucht die von Clark u. Duane nach der Ionisationsmethode gefundene selektive Reflexion von Röntgenstrahlen an Krystallen aus bekannten Absorptionserscheinungen zu deuten. An den Spektrometerkurven von Clark u. Duane fällt besonders auf, daß die Reflexion der K_β-Linie bedeutend intensiver ist als jene der K_α-Linie. Weiter entsprechen diese Maxima nicht einer eigentlichen scharfen Abbildung von Linien. Denn der Anstieg ist bedeutend schärfer als der Abfall gegen das langwellige Ende des Spektrums. Dadurch entsteht der Eindruck, als sei das weiße Spektrum von dem der Grenze entsprechenden Winkel an, welcher in der abgebildeten Kurve schon jenseits des Maximums der weißen Strahlung zu liegen scheint, plötzlich mit etwa fünffacher Intensität abgebildet als vorher. Hinter diesem, als K_β-Linie gedeuteten Maximum folgt dann schwach die K_α-Linie. Unter der Annahme, daß der Krystall wie eine Absorptionsfolie, welche aus den den Krystall aufbauenden Elementen besteht, wirkt, berechnet Vf. den Absorptionssprung. Die Rechnung ergibt unter der Voraussetzung, daß das weiße Spektrum an der Wellenlänge, die der K-Grenze des verwendeten Krystallmaterials entspricht, stetig verläuft, der bei der Abbildung an dieser Grenze entstehende Intensitätssprung gleich dem reciproken Verhältnis der Absorptionskoeffizienten an beiden Seiten der K-Grenze ist. Der vom Vf. berechnete Sprung in den Absorptionskoeffizienten des Krystallmaterials ergibt hier sehr nahe quantitativ die von Clark u. Duane gemessene Kurve der Eigenstrahlung der Krystallatome bei CsJ, CsJ_3 u. KJ. Nachdem so die K_β-Linie von Clark u. Duane als Absorptionsgrenze gedeutet ist, versucht Vf. noch das Auftreten der K_α-Linie zu erklären. Es wird eine im Innern des Krystalls erregte Eigenstrahlung von den umgebenden Krystallpartien ebenso reflektiert, als käme sie von außen. Wird ein kleines Bündel im Krystall angeregt, dann wird auch ein Fächer von schwachen Bündeln zur Reflexion kommen. Bei den Versuchsbedingungen von Clark u. Duane muß dieses schwach reflektierte Bündel abgebildet werden, während bei den Kontrollverss. von Walter (Ztschr. f. Physik **20**. 257; C. **1924**. I. 1149) entsprechend der etwas abgeänderten Arbeitsmethode zwar der Absorptionseffekt, nicht aber die Abbildung der K_α-Linie auftritt. Vielleicht lassen sich auch die X-Spitzen von Clark u. Duane, welche nicht dem Reflexionsgesetz gehorchen, aber erst mit der Anregungsspannung der Eigenstrahlung entstehen, auf diese Weise erklären. (Ztschr. f. Physik **23**. 278—85. Kiel.) Becker.

Joseph C. Boyce, *Weiche Röntgenstrahlung der schweren Elemente Tantal bis Gold.* Vf. studiert die infolge Elektronenbombardements bei Spannungen zwischen 30 u. 1500 V ausgelösten weichen Röntgenstrahlungen des Ta, W, Ir, Pt u. Au mittels eines Kurthschen Apparates, in dem der photoelektr. Effekt der Strahlung in Abhängigkeit von erregendem Elektronenstrom gemessen wird. Für jedes Metall werden 6—9 krit. Spannungen mit etwa 5 % Genauigkeit festgelegt; die Resultate stehen mit den von Bohr u. Coster für die N-Niveaus der Elektronenbahn vorausgesagten Werten (auf Grund des Kombinationsprinzips nach den von Siegbahn u. a. gemessenen λ-Werten der Röntgenstrahlung) in gutem Einklang. Es werden die Grenzen der Methode erörtert, ebenso der Bereich, innerhalb dessen Übereinstimmung zwischen den 2 Veriff. zur Bestimmung der Energien dieser Niveaus zu erwarten ist. (Physical Review [2] **23**. 575—79; London, Kings Coll.) Frankenburger.

H. Hirata, *Konstitution der X-Strahlenspektren, die zur L-Serie der Elemente gehören.* Der Vf. gibt zunächst eine Zusammenstellung der Linien der L-Serie der Elemente mit der Ordnungszahl 30 (Zn) bis 92 (U) u. ihrer ν/N-Werte beruhend auf den Messungen von Coster, Overn, Siegbahn u. Friman (ν = Wellen in cm^{-1}, N = Rydbergsche Konstante = 109737 cm^{-1}). An Hand dieses Materials wird die Sommerfeldsche Theorie geprüft, wobei Vf. zur Ansicht kommt, daß sie nur angenäherte Gültigkeit hat. Es wird auf Grund der Ideen von Vegard u.

Bohr angenommen, 1. daß die Korrektionen k u. l für den K bezw. L-Term nicht mehr positive ganze Zahlen u. konstant sind wie bei Sommerfeld, 2. daß der Wert von $\Delta\, v/(Z - 3{,}63)^4$ für das gleiche Element in der K-Serie größer ist als in der L-Serie, u. daß in der gleichen Serie der Wert mit der Ordnungszahl wächst. Die Berechnung der O-Terme u. der Korrektionen für die Elemente 73—92 ergibt für die verschiedenen Linien gute Übereinstimmung beim gleichen Element. Zum Schluß werden die stationären Anfangs- u. Endniveaus der Linien figürlich dargestellt u. die Quantenzahlschemata u. Lagen der Ebenen der stationären Bahnen diskutiert. (Proceedings Chem. Soc. Serie A. **105**. 40—60) Schiebold.

Charles F. Meyer und **Detlev W. Bronk**, *Die durch Glimmer erzeugten Interferenzbanden und die Anwendung von Glimmerfenstern in der Infrarotspektroskopie.* Infrarotes Licht, das durch ein dünnes Spaltstück von Glimmer geschickt wird, zeigt durch Interferenz erzeugte Intensitätsunterschiede im Spektrum. Die Änderung der Lichtstärke beträgt im Maximum 30% der ursprünglichen Intensität. Vff. führen Unterss. an einem 0,05 mm dicken Spaltstück aus. Die gleichmäßige Dicke wird unter gekreuzten Nicols geprüft. Die Intensitätsunterschiede nehmen ab, wenn man das Spaltstück gegen den einfallenden Strahl neigt; am empfehlenswertesten ist ein Winkel von 30° gegen die Normale. Eine praktische Absorptionszelle wird beschrieben. (Astrophys. Journ. **59**. 252—58. Michigan, Univ.) Kellerm.

H. A. Kramers, *Das Gesetz der Dispersion und Bohrs Theorie der Spektren.* Theoretisch. (Nature **113**. 673—74. Kopenhagen, Inst. f. theoret. Physik.) Behrle.

R. C. Johnson, *Ultraviolette Emissionsbanden in Verbindung mit Sauerstoff.* (Vgl. Merton u. Johnson, Proc. Royal Soc. London, Serie A. **103**. 383; C. **1923**. III. 473.) Stark (Ann. der Physik [4] **43**. 319. [1914]) beschreibt ein Spektrum zwischen $\lambda\lambda$ 2280—5000, das er als Emissionsspektrum von O_3 auffaßt. Vf. untersuchte (zusammen mit Cameron u. Hall) dieses Spektrum. Die Versuchsergebnisse machen es wahrscheinlich, daß es sich um ein O-Spektrum u. nicht um ein O_3-Emissionsspektrum handelt. Bezgl. des Zahlenmaterials sei auf das Original verwiesen. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **105**. 683—91. Belfast.) K. Wolf.

Theodore Lyman, *Das Spektrum des Heliums im äußersten Ultraviolett.* Vf. gibt Angaben über Messungen neuer Linien des He-Spektrums im äußersten Ultraviolett, welche er mittels neuer Untersuchungsapparate aufzufinden vermag. Ihr Vorhandensein ist von theoret. Interesse für die Zusammenhänge mit der Atomstruktur. (Nature **113**. 785. Harvard-Univ.) Frankenburger.

A. Fowler, *Die Spektren des Siliciums in den aufeinanderfolgenden Ionisierungsstufen.* Vf. weist auf die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen der Natur der Spektralserien der einzelnen Elemente u. dem Grad ihrer Ionisierung hin u. bringt noch einzelne zahlenmäßige Angaben über die Spektren des *Si* in den 4 Ionisierungsstufen. (Nature **113**. 802.) Frankenburger.

E. O. Hulburt, *Die Balmer-Absorptionsserien des Wasserstoffs* (Vgl. Physical Review [2] **22**. 24; C. **1924**. I. 129.) Vf. läßt Kondensatorentladungen in einer Funkenstrecke unter W. vor sich gehen; vor diese Funkenstrecke ist eine Entladungsröhre von 75 cm Länge geschaltet, in der sich feuchter H_2 von 0,5 mm Hg-Druck befindet. Das Licht der Funkenstrecke durchläuft die leuchtende Entladung im H_2, u. die Balmerlinien erscheinen als dunkle Absorptionslinien gegen das kontinuierliche Spektrum des Funkens, wobei die Absorptionsserien bis zur 10. Balmerlinie vorhanden sind. Durch Einregulierung der Lichtintensitäten des Funkens u. der H_2-Entladung lassen sich Spektren erzielen, in denen H_α u. H_β entweder hell oder dunkel erscheinen, während die höheren Glieder der Serie stets dunkel auftreten. Vf. gewinnt auch Spektren, in denen H_β u. H_γ dunkel sind, jedoch eine helle Mittellinie aufweisen. All diese Phänomene sind aus den Stern-

spektren wohlbekannt; Vf. führt entsprechende Fälle an. (Physical Review [2] **23**. 593—97. Iowa, Univ.) Frankenburger.

E. O. Hulburt, *Über die Breite der Wasserstofflinien in den Sternspektren.* Vf. stellt fest, daß bei kombinierter Anwendung der Starkschen Theorie über die Verbreiterung der Balmerlinien des H_2 mit der Sahaschen Theorie über die Ionisierung bei extrem hohen Tempp. sich für die leuchtende Hülle der Sterne ein Druck von der Größenordnung einiger Atmosphären ergibt. Dies steht mit dem aus anderen Tatsachen gezogenen Schluß, daß die Drucke bedeutend geringer sind, in offenbarem Widerspruch; letzterer ist nur durch die Annahme einer Existenz einer beträchtlichen Anzahl freier Elektronen in der betreffenden Sternatmosphäre zu beseitigen. (Astrophys. Journ. **59**. 177—80. Iowa, Univ.) Frankenburger.

K. Basu, *Gruppen von Linien des sekundären Wasserstoffspektrums.* Vf. berechnet aus einigen Linien aus dem sekundären Wasserstoffspektrum unter Annahme eines konstanten Kernabstands von 1 Å den Serienterm. Dann berechnet der Vf. für diese Wellenlängen die Quantenzahlen, findet aber mit den beobachteten Linien keine gute Übereinstimmung. Für das Nebenspektrum des Wasserstoffs scheint die Annahme, daß ein Mol. keine Linien mehr aussenden kann, dessen Energie nach dem $h\nu$ Gesetz größer ist als die Dissoziationswärme, keine Gültigkeit zu besitzen. Denn aus der Dissoziationswärme des H_2-Mol. von 82000 cal. ergibt sich die Grenzwellenlänge $\lambda = 3600$ Å, während das sekundäre Wasserstoffspektrum bis 3300 Å gemessen ist. (Philos. Magazine [6] **46**. 417—20. 1923. Calcutta, Univ.) Becker.

F. H. Newman, *Die Absorption von Licht durch Natriumdampf.* Das von einer Quarzbogenlampe, welche mit einer *K Na* Legierung gefüllt ist, ausgehende Licht geht durch ein Absorptionsrohr, welches aus einer gleichen Bogenlampe besteht, die mit *Na* gefüllt ist. Der Na-Dampf absorbiert die von der ersten Lampe ausgesandten Dublettlinien der ersten Nebenserie 6161, 5688, 4983, 4669, läßt aber die K-Linien durch. Auch bei Verwendung des positiven Kraters eines Kohlebogens als Lichtquelle wird die Nebenserie absorbiert. Vf. erklärt diese Erscheinung durch die Anwesenheit von Atomen in anomalem Zustand, deren Valenzelektron sich im ersten p-Ring befindet. (Philos. Magazine [6] **46**. 420—25. 1923. Exeter, Univ.) Becker.

E. P. Metcalfe und B. Venkatesachar, *Über die selektive Absorption durch leuchtenden Quecksilberdampf.* Vf. untersuchen die Absorption der Komponenten der 5461 Å-Gruppe $1\,p_1 - 1\,s$ durch leuchtenden Quecksilberdampf mittels einer Lummer-Gehrkeschen Platte. Es zeigt sich, daß mit Ausnahme von —0,237 Å alle Satelliten stark absorbiert werden. Das Verhältnis der Emission zur Absorption ist, ebenfalls mit Ausnahme von —0,237 Å, für alle Linien konstant. Weiter wurde die Absorption einer Umkehrung der Linien 5769 Å ($1\,p - 2d'$) u. 5791 Å ($1\,P - 2D$), für welche der Zustand 1 P die Absorptionszentren dieselben sind, beobachtet. Für die 5769 Å-Linie wurden zwei Satelliten 0,044 Å u. —0,050 Å neu beobachtet. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **105**. 520—31.) Becker.

Arthur S. King, *Das elektrische Ofenspektrum des Titans im Ultraviolett.* Vf. ergänzt durch Messungen im Bereich von λ 2600—λ 3883 Å. die bereits erfolgten Messungen im Ti-Spektrum (λ 3888—7364, Contribution from the Mount Wilson Observatory No. 274). Es werden die Temperaturstufen von 2000, 2250 u. 2600° benützt, um das Erscheinen u. die Intensitätsverstärkung der Linien im Ultraviolett verfolgen zu können; die Spektrogramme werden in den 1. u. 2. Ordnungen eines 4,50-n. Konkavgitters ausgeführt. Eine große Tabelle gibt die Temp.-Klassifikation von 785 Linien, ihre relativen Intensitäten im Bogen bei den 3 Tempp. Für 333 Linien des Ofenspektrums werden neue λ bestimmt, die bisher noch nicht oder

ungenau bekannt waren. Vergleichsphotographien mit dem Funkenspektrum dienen zur Aussonderung der verbreiterten Linien, die in diesem Gebiet bei tieferen Tempp. auftreten als diejenigen im sichtbaren Gebiet. Somit sind verschiedene Linien auch dem ionisierten Atom zuzuordnen; in der kondensierten Funkenentladung zeigen sich bei diesen Umkehr- u. Dissymmetrieerscheinungen. Ti mit K gemischt gibt ein Spektrum, in dem die verbreiterten Linien des Ti unterdrückt sind, wie dies auch in anderen Fällen bei Gemischen mit Elementen niedrigeren Ionisierungspotentials auftritt. (Astrophys. Journ. **59**. 155—76. Mount Wilson Observatory.) Frankenburger.

Victor Henri und **Henry de Làszlò**, *Zur Analyse des Absorptionsspektrums von Naphthalindampf. Struktur und Aktivierung des Naphthalinmoleküls.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1004; C. **1924**. I. 2496) Vff. zeigen, daß für *Naphthalin* die erste Grenze der „intramolekularen Lockerung" einer Energiezunahme von 101000 cal./Mol., die zweite „Ionisation des Mol" 230000 cal./Mol. entspricht. Das Absorptionsspektrum von Naphthalindampf besteht aus 2 Bandengruppen: A zwischen 2820 u. 2500 Å (schmale kontinuierliche Banden), B zwischen 3200 u. 2820 Å (schmale Banden mit Feinstruktur, von denen über 400 anwesend sind). Die Verteilung der Banden der Gruppe B wird durch eine Formel dargestellt, mit den Atomfrequenzen: $\alpha = 474{,}4$; $\beta = 203{,}4$; $\gamma = 62{,}7$ cm^{-1}. Die Hauptfrequenz ist ca. die Hälfte derjenigen von Bzl. Die Feinstruktur der Banden wird durch die Summe von 3 Reihen dargestellt, die einem positiven, negativen u. Null-Zweig entsprechen. Das Trägheitsmoment des Naphthalinmol. wird durch Aktivierung geändert. Demnach ist die Atomanordnung im aktivierten Mol. von der n. Anordnung verschieden. Da das Trägheitsmoment des Naphthalinmol. kleiner ist, als aus den Dimensionen des Mol. nach Bragg zu erwarten war, schließen Vff., daß die Kerne der C-Atome im Naphthalinmol. einander näher liegen als im C-Krystall. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **105**. 662—82. Zürich.) K. Wolf.

William Hamilton Mc Vicker, Joseph Kenneth Marsh und **Alfred Walter Stewart**, *Die Emissionsspektren organischer Verbindungen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 462; C. **1923**. III. 202.) Vf. haben die *Teslaluminescenzspektren* von organ. Verbb. aus den verschiedensten Klassen bestimmt. Während eine jede Verb., wenn sie überhaupt ein Spektrum liefert, ihr eigenes charakterist. Spektrum besitzt, weisen die Spektren einer bestimmten Klasse doch eine allgemeine Ähnlichkeit auf. — *CO* u. CO_2 geben ident. Spektren, u. zwar diejenigen, welche auch mit einem gewöhnlichen Induktionsapp. erhalten werden; unter der Einw. der *Tesla*-Entladungen entsteht wahrscheinlich immer das gleiche Gemisch der beiden Gase. — CH_3OH liefert auch das Spektrum des CO_2; anscheinend wird CH_3OH zers. — Bei $(C_2H_5)_2NH$ ging selbst bei einem Druck von 1 mm keine Entladung durch die Zelle, u. es wurde deshalb auch kein Spektrum beobachtet. — Von heterocycl. Verbb. geben *Furfurol*, *Thiophen*, *Pyrrol* u. *Pyridin* keine Spektren, dagegen wohl *Chinolin* u. besonders stark *Tetrahydrochinolin*. — Als App. wurde ein Quarzrohr verwandt, an dem die beiden Elektroden an den beiden Enden befestigt waren. — Die Ergebnisse der Unters. gehen aus der Tabelle auf S. 804 hervor. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1351—58. Belfast [Irl.].) Sonn.

L. Marchlewski und **A. Moroz**, *Über die Absorption des ultravioletten Lichtes durch organische Verbindungen.* III. (II. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 37; C. **1924**. I. 2498.) Vff. haben die Extinktionskoeffizienten von *Benzochinon*, *α-Naphthochinon*, *Anthrachinon*, *Phenanthrenchinon*, *der 3 Nitrophenole*, von *α*- u. *β-Methylnaphthalin*, *α*- u. *β-Naphthol* im Bereich von 220—500 $\mu\mu$ bestimmt. Lösungsm.: A. Konz.: $^1/_{10000}$ Mol. pro Liter. Die Resultate sind in Tabellen u. Kurven niedergelegt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 473—80.) Lindenbaum.

Substanz	Kp.	Belichtung (Min.)	t	Druck mm	Spektrum	Wellenlänge	Bemerkungen
Acetaldehyd	20,6—21,1°	25	Zimmertemp.	38	schwach, kontinuierlich	3650—4750	
Propylaldehyd	48,5—49,5°	48	„	16—19	„ „	3400—4850	
Paraldehyd	124—124,5°	45	Siedetemp.	9	sehr schwach, kontinuierlich	3650—4750	
Acetal	102,2—104,4°	60	Zimmertemp.	3	kontinuierlich	3700—4800	
Aceton	56,3°	—	„	15	schwach, kontinuierlich	3650—4850	
Methylpropylketon	101,5—102,5°	60	„	12,5	„ „	3550—4850	
Methylisopropylketon	93,5—95,2°	35	„	13	„ „	3600—4800	
Diäthylketon	102—103,5°	25	„	14	„ „	3500—4850	
Mesityloxyd	156—156,2°	45	Siedetemp.	2,5—6	„ „	3550—4850	
Cyclohexanon	130—131°	60	„	1,5	kein	—	
Benzochinon	subl.	90	Sublimationstemp.	1	—	5200—6680	
Pyruvinsäureester	Kp_{96-100} 85—92°	10	Siedetemp.	3	—	—	
Acetessigester	Kp_{11} 78—82°	20	„	2	sehr schwach, kontinuierlich	3200—4800	
Acetylaceton	137,4—138,2°	40	„	2	—	—	CO-Spektrum
Anisol	Kp_{750} 222,6—222,8°	30	„	3	stark, kontinuierlich	2840—4450	
o-Anisidin	Kp_{750} 222,6—222,8°	30	„	1,5	schwach, Banden	2891—2909	
Anisaldehyd	247,5—250°	27	„	1,5	stark, kontinuierlich	3130—4500	
					kontinuierlich	3800—4700	
				3	diffuse Banden	3930, 4190, 4520	annähernd
Salicylaldehyd	Kp_{751} 195,6—197°	25	„	1	—	—	
Salicylsäuremethylester	Kp_{751} 222,2°	28	„	1,5	mittelstark, kontinuierlich	3490—5000	
Diäthylanilin	Kp_{738} 213,2—214°	39	„	2	sehr stark, kontinuierlich	3250—4720	
Cinnamylaldehyd	Kp_{10} 132°	—	„	1,5—2	—	—	
Furfurol	Kp_{760} 160,5—161,2°	20	„	2—3	Spuren von C	—	
Thiophen	83,5—84,4°	40	Zimmertemp.	10	—	—	
Pyrrol	128,4—132°	20	„	5	nur CN-Banden	—	
Pyridin	—	—	verschied. Beding.	—	—	—	
β-Picolin	Kp_{758} 141,2—143,4°	57	Siedetemp.	1	—	4700—5500	
Chinolin	Kp_{757} 234,2—234,6°	30	„	1	schwach, kontinuierlich	3320—4700	
Isochinolin	Kp_{750} 238,6—240,6°	30	„	1,5	mittelstark, kontinuierlich	3380—4575	
Tetrahydrochinolin	Kp_{745} 247,7—249,2°	30	„	1,5	stark, kontinuierlich	3350—4600	
Diäthyläther	—	—	Zimmertemp.	1,5—2	—	—	

T. H. Havelock, *Optische Dispersion und selektive Reflexion, unter Anwendu auf ultrarote Frequenzen.* (Vgl. Philos. Magazine [6] **45**. 560; C. **1923**. III. 58 Vf. berechnet aus der Dispersionsformel die Maxima der selektiven Reflexi einiger einfach gebauter binärer Krystalle, wie *NaCl*, *KCl*, *KBr*, *KJ*, CaF_2, *Z HgCl*, *AgBr*. Mittels der Berechnungen werden eine Anzahl von Dispersio formeln geprüft. Weiter werden die so erhaltenen Wellenlängen mit den dir gemessenen Reststrahlenfrequenzen u. mit den aus der Gittertheorie berechnet Zahlen verglichen. Es findet sich überall eine genügend gute Übereinstimmu wenigstens in der Größenordnung. (Proc. Royal Soc. London Serie A **105**. 488 499.) Becker

Peter Pringsheim, *Über die Polarisation der Resonanzstrahlung von Dämpf* Vf. deutet die von Wood u. Ellet (Proc. Royal Soc. London. Serie A **103**. 396; C. **19** III. 885) gefundene Polarisation der Resonanzstrahlung im Magnetfeld als einen Zeem effekt. Dadurch lassen sich unter Berücksichtigung der Sommerfeld- Landésch Darstellungsweise u. unter Beachtung der verschiedenen anomalen Zeemantyp für die einzelnen Linien alle auftretenden Erscheinungen erklären Bei polarisier Erregung erhält man für die H_ϱ-Resonanzlinie des *Hg* im Maximum einen Pola sationsgrad von 100 %, für die D_2-Linie des *Na* von 35 % u. für die D_1-Linie *Na* überhaupt keine Polarisation. Die durch die Größe von benachbarten Mo küle n herrührenden Strömungen üben scheinbar einen gewissen Einfluß auf kleinsten Feldstärken aus, bei welchen das Maximum des Polarisationsgrades reicht ist. Es genügen theoret. beliebig schwache Magnetfelder zur Orientieru der Atome entsprechend der Richtungsquantelung. Es erscheint daher der Na weis des Vorhandenseins von Magnetfeldern durch deren magnetoopt. Wrkg. ein sehr empfindliches Reagens. Dadurch kann auch die Beobachtung von Wo u. Ellet am Hg-Dampf, der trotz Abwesenheit von Magnetfeldern Polarisati zeigte, durch die Annahme nicht ganz kompensierter magnet. Störungen ihre klärung finden. (Ztschr. f. Physik **23**. 324—32. Berlin, Univ.) Becker

O. Groll, *Über die Depolarisation des Lichtes durch Suspensionen krystalli und nichtkrystalliner Teilchen.* Es werden die Angaben von Procopiu (C. r. l'Acad. des sciences **173**. 409. [1921]) über die Depolarisation, die geradlinig pola siertes Licht erfährt, wenn es durch Suspensionen, besonders solche krystalli Teilchen hindurchgeht, nachgeprüft u. auf gewisse Verwendungsmöglichkeiten, sich für die Beobachtung dieser Depolarisationswrkgg. ergaben, hingewiesen. (Physik Ztschr. **25**. 233—38. Gießen.) K. Wolf

Walter König, *Ergänzende Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit des He Groll.* (Vgl. vorst. Ref.) Auf Grund theoret. Überlegungen folgert Vf., daß e Proportionalität des Depolarisationswinkels, wie ihn Procopiu bestimmt, mit Zahl der getroffenen Teilchen unwahrscheinlich ist. Auch die Proportionalität der Konz. erscheint auf Grund der Verss. (zusammen mit **Seip**) an einer Suspens von *Borsäure* in Petroleum zunächst auffallend u. zweifelhaft. (Physikal. Ztsc **25**. 238—39. Gießen.) K. Wolf

Ferdinand Schmidt, *Zur Kenntnis der Absorptionskantenserien der Phospho* Vf. bestätigt durch Unters der α-Banden des Mn u. des Cu im CaS die frü von ihm gefundene Gesetzmäßigkeit (Ann. d. Physik [4.] **64**. 713; C. **1921**. 446), daß die verschiedenartigsten Metalle die gleichen Absorptionskantenserien „analoge" Banden, d. h. Banden mit der gleichen serienmäßigen Anordnung ih absol. Dauererregungsstellen, aufweisen; die Bezeichnung der absol. Dauererregun verteilungen als „Absorptionskantenserien" bringt die Auffassung der Dauererregun stellen als Kanten aufeinanderfolgender Absorptionsserien zum Ausdruck. Um Absorptionskantenserien analoger Banden verschiedener phosphorescenzfähi Metalle unter vollständig gleichen Bedingungen, wie gleicher DE., gleicher Te

u. unveränderter Lage der Phosphorschicht im erregenden Spektrum beobachten zu können, stellt der Vf. Mischphosphore her, die gleichzeitig 2 wirksame Metalle enthalten, u. wählt solche Metalle, bei denen die einander entsprechenden Banden verschiedene Farbe, verschiedene Intensität u. Abklingungsgeschwindigkeit bei der Beobachtungstemp. besitzen, sodaß die Erregungsverteilung für jede Bande getrennt meßbar ist. Besonders geeignet erwies sich die Kombination der Banden Cu α u. Mn α im CaS.

Die Darst. der *CaSMnCu-Phosphore* erfolgte durch Verreiben von Cu-haltigem CaS mit kleinen Zusätzen von Na_2SO_4 u. CaF_2 u. wechselnden Mengen von Mn-Salzlsg. u. Glühen im Hempelofen; Vf. gibt für die erhaltenen Präparate die DE., Bandenschwerpunkte der Cu α- u. Mn α-Bande, beobachtete u. absol. Dauererregungsverteilung u. Verh. des Phosphors beim Abklingen nach Erregung mit Quecksilberbogenlicht bei 20° an. Bei geringem Mn-Gehalt wirkt die länger dauernde grüne Cu-Bande tilgend auf die kürzer dauernde Mn-Bande; bei steigenden Mn-Mengen wird jedoch das Cu mehr u. mehr aus den Zentrenmolekülen verdrängt, sodaß die rotgelbe, sehr kurz dauernde Mn-Bande schließlich allein in Erscheinung tritt. Die Schwerpunkte der Cu α u. der Mn α-Bande liegen unabhängig von der DE. bei ca. 500 bezw. bei ca. 600 $\mu\mu$; die beobachteten Dauererregungsverteilungen λ verschieben sich mit wachsender DE. zu längeren Wellenlängen. Zwischen λ u. den für analoge Phosphorescenzbanden eigentümlichen konstanten absol. Dauererregungsstellen λ_0, besteht die Beziehung $\lambda_0 = \lambda\sqrt{DE}$. Die niedrige DE. der untersuchten Phosphore (DE. = 5,45—6,80) ermöglichte die Feststellung einer neuen langwelligen absol. Dauererregungsstelle bei 174 $\mu\mu$. Ferner wurden die Dauererregungsstellen der blauen Cu β- u. der roten Cu γ-Bande bei 230° gemessen u. für die Cu β-Bande eine neue langwellige absol. Dauererregungsstelle bei 160 $\mu\mu$ gefunden. Vf. leitet für die Schwingungszahl ν aufeinanderfolgender absol. Dauererregungsstellen bei der bei Cu α, Mn α, Zn α, Pb β, Ag β, Bi β gemessenen Absorptionskantenserie die Serienformel $\nu = 248 \cdot 10^{15} \cdot 1/n^2$ (n = 8, 9, 10 . . .) ab u. schließt aus der hohen Quantenzahl n, daß die Bahnen der Absorptionselektronen der phosphorescenzfähigen Metallatome weit außerhalb des Raumes liegen, der gewöhnlich als der des Metallatoms bezeichnet wird; der Wert des Zahlenfaktors ist in geringem Grade von der Zentrengröße abhängig. (Ann. d. Physik [4] 74. 362—80. Heidelberg, Univ.) KRÜGER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

H. Mc Curdy, *Elektrische Entladungen in Geissler-Röhren mit heißer Kathode.* In Geisslerröhren, welche Glühkathoden enthalten, machen sich diskontinuierliche Änderungen in der Stromstärke bemerkbar, wenn die Spannung an der Röhre ansteigt. Diese Diskontinuitäten sind von zwei Arten leuchtender Entladung begleitet, von welchen eine verschwindet, wenn die Elektroden auf kurze Entfernung zusammenrücken. Dann ähnelt die Entladung dem Niederspannungslichtbogen. Wurden die äußeren Bedingungen geändert, dann änderten sich auch die Charakteristiken dieser beiden Entladungsformen, trotzdem ihre Spektren die gleichen blieben u. sich nur Intensitätsunterschiede bemerkbar machten. Zu dem Ionisierungspotential von H_2 standen diese Erscheinungen in keinerlei Beziehungen. Die Spannungen, bei denen diese Diskontinuitäten in der Entladungsform auftreten, waren Vielfache des Ionisierungspotential des *Hg* oder Vielfache desselben zuzüglich dessen Strahlungspotential. (Philos. Magazine [6]. 46. 524—33. 1923. Princeton, Univ.) BECKER.

H. Schmick, *Zur Theorie der anomalen Beweglichkeit elektrolytischer Ionen.* (Vgl. Physikal. Ztschr. 24. 291; C. 1924. I. 621.) Vf. berechnet den maximalen Bornschen Dipoleffekt bei gegebenem Wirkungsbereich elementarer Ionen. Die anomale Beweglichkeit wird dadurch erklärt, daß der Wirkungsradius der Ionen-

ladung wächst, während der wahre Ionenradius abnimmt. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Dipoltheorie in ihrer bisherigen Form das Problem der anomalen Beweglichkeit kleinster Ionen nicht zu lösen vermag. Mathemat. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Ztschr. f. Physik **24**. 56—64. Köln-Lindenthal.) K. WOLF.

E. Hückel, *Die Kataphorese der Kugel.* Vf. skizziert die Rechnung, die zu dem von DEBYE u. HÜCKEL (Physikal. Ztschr. **25**. 49; C. **1924**. I. 2233) für die kataphoret. Wanderungsgeschwindigkeit der Kugel berechneten Resultat führt; die angestellten allgemeinen Überlegungen werden durch einen speziellen Fall illustriert. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. Es zeigt sich, daß der vermeintliche Widerspruch, den SMOLUCHOWSKI glaubte feststellen zu müssen, wenn man einmal die Wanderungsgeschwindigkeit eines Ions aus der Stokesschen Formel u. das andere Mal aus der Formel für die Kataphorese berechnet, nicht besteht. (Physikal. Ztschr. **25**. 204—10. Zürich.) K. WOLF.

Harris D. Hineline, *Bemerkungen über elektrolytische Eisenabscheidungen.* Vf. hat elektr. Eisenniederschläge auf Gummigenständen erzeugt u. empfiehlt ein Bad folgender Zus.: 350 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, 225 g $CaCl_2$, 20 g $CrCl_3$, 5 g Hydrochinon in 1 l W. Die Temp. betrage 60—70°, die Stromdichte 2,7—8 Amp/qdm. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 119—25. 1923. Pittsburg.) LÜDER.

F. Halla, *Zur Elektrochemie saurer, insbesondere kieselfluorwasserstoffsaurer Zinnbäder.* Die Methode der maßanalyt. Sn-Best. nach OESTERHELD u. HONEGGER (Helv. chim. Acta **2**. 39; C. **1919**. IV. 522) ist mit geringfügigen Änderungen auch für kieselfluorwasserstoffsaure (k.-saure) Sn-Lsgg. anwendbar. — Die Abhängigkeit des Sn^{IV}/Sn^{II}- u. des Sn/Sn^{II}-Potentials in *k.-sauren Sn-Bädern* von der Konz., dem Verhältnis $Sn^{IV}:Sn^{II}$, der Acidität u. verschiedenen Zusätzen wurde untersucht. Es ergaben sich im wesentlichen die von FOERSTER u. YAMASAKI (Ztschr. f. Elektrochem. **17**. 361; C. **1911**. I. 1738) für salz- u. schwefelsaure Lsgg. festgestellten Gesetzmäßigkeiten mit geringen Abweichungen, die durch den verschiedenen Charakter des Anions u. seinen Einfluß auf die Komplexbildung in der Lsg. bedingt sind. Weiter wurden die Stromdichte-Potentialkurven der Sn-Elektrolyse aus k.-sauren, salz- u. schwefelsauren Bädern, sowie der Einfluß der üblichen Zusätze (z. B. Phosphate, HF, Gelatine) u. der Depolarisation durch den O_2 der Luft auf den Verlauf dieser Kurven untersucht. Die Red. von Sn^{IV} bei Zimmertemp. verläuft ziemlich träge u. macht bald der Abscheidung von Sn Platz. Die Polarisierbarkeit dieses Vorganges, $\Delta = de/di$ müßte nach ATEN u. BOERLAGE (Rec. trav. chim. Pays-Bas **39**. 720; C. **1921**. III. 1308) eine zwar nicht notwendige, aber hinreichende Bedingung für gute Metallabscheidung sein. Dieser Schluß trifft für sehr verd. Sn-Lsgg. u. solche mit Pyrophosphatzusatz zu. Die Mehrzahl der in der Literatur angegebenen Zusätze üben jedoch keinen vergrößernden Einfluß auf Δ aus. — Wiederholt wurde bei der Elektrolyse k.-saurer Sn-Bäder die B. positiv geladener kolloidaler SiO_2 beobachtet, die die Kathode als schleimiger Überzug bedeckte, den die sich ansetzenden spießigen Keime beim Weiterwachsen durchbrachen. Für die Wrkg. zugesetzter Kolloide liegt danach die Erklärung nahe, daß diese (negativ geladenen) Sole das SiO_2-Sol neutralisieren oder umladen, so daß es nicht in schädlicher Konz. an der Kathode auftreten kann. — Aus dem Verhalten der Potentiale u. der Stromdichte-Potential-Kurven in Lsgg., in denen das ursprünglich vorhandene Sn^{II} mit H_2O_2 weitgehend oxydiert war, ergab sich, daß die Oxydationsgeschwindigkeit verd. Sn^{II}-Lsgg. geringer ist als die katalyt. Zers. von H_2O_2 unter dem Einfluß von glattem Pt. — Schließlich enthält die Arbeit eine Übersicht über die Zeitschriften- u. Patentliteratur betr. Sn-Bäder bis Ende 1923. (Ztschr. f. Elektrochem. **30**. 124—38. Wien.) HERTER.

F. H. Newman, *Chemische Reaktion und das Verschwinden von Gasen in der elektrischen Entladungsröhre.* Vf. studiert den Vorgang, daß H_2 u. N_2 in Ggw.

bestimmter, auf der Kathode einer Entladungsröhre befindlicher Elemente beim Durchgang von Entladungen absorbiert werden. Die in dieser Beziehung wirksamsten Elemente sind P, S, J, Na, K u. eine Na-K-Legierung; der schließlich resultierende Druck erreicht bei Anwendung von P u. S einen Minimalwert. Eine ähnliche Absorption findet statt, wenn die Gase durch die α-Strahlung von Po ionisiert sind. Das Verschwinden des Gases rührt von der B. einer chem. Verb. her. Analyse ergibt, daß sich hierbei die Nitride des Na, K, Mg, Sn u. die Hydride des Na, K u. S bilden. Das Gas wird infolge der Ionisierung aktiviert, vermutlich bildet es 3-atomige Moll. (Trans. Amer. Electr. Soc. **44**. 77—86 1923. Dayton [O]. Sep.) Frankenburger.

A. Smits, *Das elektromotorische Verhalten des Magnesiums.* (Ztschr. f. Elektrochem. **30**. 223—30. — C. **1923**. III. 1305.) K. Wolf.

A. Smits, *Die elektrische Überspannung.* (Ztschr. f. Elektrochem. **30**. 214—23. — C. **1923**. III. 285.) K. Wolf.

N. V. S. Knibbs, *Die Gashauttheorie der Überspannung.* Vf. berichtet krit. über die verschiedenen Theorien über den Mechanismus der kathod. Überspannung u. bringt dann seine eigene Ansicht, nach welcher die Überspannung sich als der Potentialabfall darstellt, der innerhalb einer an der Elektrode adsorbierten Gasschicht sich ausbildet; die Dicke dieser Schicht hängt sowohl von der Natur der Elektrodenoberfläche (ihrer adsorbierenden Wrkg.) als auch von der Leichtigkeit ab, mit der sich Gasblasen bilden (abhängig von der Ggw. von „Kernen" u. wahrscheinlich von Temp. u. Druck), sowie von der Stromdichte. Vf. diskutiert hierauf die gegen seine Theorie vorgebrachten Haupteinwände, nämlich 1., daß der Potentialabfall innerhalb einer solchen Gasschicht nach dem Ohmschen Gesetz mit der Stromstärke variieren müßte. Er weist darauf hin, daß auch bei den Gleichrichterelektroden u. elektr. Leitung in Gasen überhaupt das Ohmsche Gesetz nicht erfüllt ist. Der 2. Einwand zielt dahin, daß die Gashauttheorie keine Erklärung für die beim Abschalten des polarisierenden Stromes auftretende entgegengesetzt gerichtete EMK. gibt. Vf. weist demgegenüber auf die widersprechenden Angaben über den zeitlichen Abfall u. extrapolierten Maximalwert dieser EMK. hin u. spricht die Vermutung aus, daß es sich bei ihr auch um die Entladung des aus Elektrodenoberfläche-Gashaut-Lsg. gebildeten, durch Induktionsstoß geladenen Kondensators handelt. Für die nach dem steilen anfänglichen Abfall noch verbleibende Polarisations-EMK., die nach Vfs. Ansicht von jeweils undefinierter Größe ist, können dann sekundäre Gründe untergeordneter Natur, wie die B. übersättigter Lsgg. von H_2, von Hydriden usw. maßgebend sein. Vf. weist nach, daß verschiedene Einzelerscheinungen sich gut mit seiner Theorie vereinbaren lassen, so die Abhängigkeit des Wertes der Überspannung von der Stromdichte, die Konvergenz der Überspannungswerte bei hohen Stromdichten für die meisten Metalle, gewisse Periodizitätserscheinungen bei Gasblasenbildung bei sehr geringen Stromdichten, Funkenentladungen an den Elektroden, Einfluß von Kolloiden auf die Überspannung, Abhängigkeit der Überspannung von Druck u. Temp. (Trans. Faraday Soc. **19**. 800—7.) Frankenburger.

H. C. Howard, *Sauerstoffüberspannung von künstlichem Magnetit in Chloratlösungen.* Vf. hat mit negativem Erfolge versucht, mit Hilfe von *Magnetitanoden Natriumchlorat* in wss. Lsg. zu $NaClO_4$ zu oxydieren. Die Überspannung der Magnetitanode in 0,1-n. $NaClO_3$-Lsg. wurde 0,4 bis 0,6 Volt niedriger gemessen als die einer Pt-Elektrode, worin Vf. eine Bestätigung der Theorie sieht, daß zwischen Überspannung u. Oxydations-, bezw. Reduktionsfähigkeit einer Elektrode eine Beziehung besteht. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 51—54. 1923. Princeton Univ.) Lüder.

N. Isgarischew und **D. Stepanow**, *Über den Einfluß der Fluoride auf die Überspannung.* Die Wrkg. von Alkalifluoriden auf die Überspannung an Pt-

Anoden in H_2SO_4 u. KOH u. an Au-, Ag- u. Graphitanoden in KOH wurde untersucht. In allen Fällen stieg die Überspannung auf Zusatz von Fluoriden u. erreichte bei einer gewissen Fluoridkonz. ein Maximum. Die Erhöhung der Überspannung wird mit der B. von Oxyden (anscheinend bis zu PtO_4) bezw. Oxydfluoriden auf dem Metall erklärt, die die Anode mit einer beständigen Schicht überziehen. Die Abnahme der Polarisation nach Überschreitung des Maximums ist dann auf die lösende Wrkg. der Fluoride auf die Anodenverbb. zurückzuführen. Gestützt werden diese Annahmen durch die weitere Beobachtung, daß in fluoridhaltiger Lsg. vorpolarisierte Elektroden in fluoridfreien Elektrolyten anfangs eine hohe Überspannung zeigen, die allmählich auf einen konstanten Wert sinkt, infolge von Zerstörung des bei der Vorpolarisation entstandenen Überzuges. — Über die Art der Wrkg. des F. auf die Graphitanode können bestimmtere Ansichten noch nicht geäußert werden. (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 138—43. Moskau, Karpow-Inst. f. Chemie.) Herter.

Ulick R. Evans, *Der Einfluß störender Schichten auf anodische Prozesse.* Vf. behandelt zuerst kurz die Frage nach der Natur der Anodenvorgänge, nämlich ob primär an ihnen eine Aussendung positiver Metallionen oder eine Entladung der negativen Anionen u. dadurch bewirkte Auflösung des Elektrodenmetalls erfolgt. Letzterer Angriff erfolgt ohne größere Störungen, wenn das gebildete Prod. leichtlöslich ist oder, falls es schwerlöslich ist, nicht an der Anode haften bleibt; ist letzteres jedoch der Fall, so wird weiterer Angriff der Anode verhindert, bezw. kann in bestimmten Fällen eine Gleichrichterwirkg. auftreten. Die Frage nach dem Adhäsionsgrad des Anodenprod. an der Anode hängt mit derjenigen nach der Oberflächenenergie der betreffenden Stoffe zusammen; im allgemeinen zeigen jedoch die in Frage kommenden Verbb. eine stärkere Tendenz zur Adhäsion, falls sie durch direkte anod. Einw. entstehen, als wenn sie in Form von Ndd. in unmittelbarer Nähe der Anodenoberfläche gebildet werden. Passivität ist wahrscheinlich die Folge der Anlagerung einer Schicht von O-Atomen (oder teilweise entladenen O_2-reichen Ionen); sie kann als eine Oxydhaut betrachtet werden, die aber mit keinem der im kompakten Zustande bekannten Oxyde ident. ist. Jede Prozedur, die auf eine mechan., durch Red. oder Lsg. bewirkte Entfernung dieser Oxydhaut hinausläuft, vermindert die Passivität. Die O-Atome bilden nicht bloß ein mechan. Hindernis für die Auflösung der Elektrode, sondern sie bewirken auch eine ständige oder zeitliche Verschiebung des Potentials, bei dem das Gleichgewicht zwischen dem Metall u. den in der Lsg. vorhandenen Ionen erreicht ist, dies erklärt sich am besten in der Weise, daß die Anlagerung der O-Atome die „aktive Masse" des Metalls vermindert, die der Ionen aber ungeändert läßt. Es gibt somit gewisse „Abstufungen der Passivität" u. Metalle, die sich „teilweise passiv" verhalten. Die meisten Metalle der „A"-Gruppen des period. Systems (z. B. Al, Zr, Th, V, Tl, Mo, W) scheinen ständig passiv zu sein; obgleich diese Elemente im allgemeinen nicht durch elektrolyt. Abscheidung aus wss. Lsg. erhalten werden können, zeigen sie scheinbare „Edelpotentiale", die durch adhärierende Oxydschichten bewirkt sind. Ebenso scheint bei den Elementen der Übergangsgruppen (Fe, Ni, Pt usw.) eine Lücke zwischen dem Abscheidungs- u. dem Auflösungspotential zu bestehen, was zu zahlreichen Anomalien führt. (Trans. Faraday Soc. 19. 789—99.) Frankenburger.

M. Knobel, *Die Reaktionen des Bleiakkumulators.* Vf. diskutiert die Vorgänge im Bleiakkumulator u. kommt auf Grund seiner Verss. zur Bestätigung der Theorie von Gladstone u. Tribe, wonach sich der Entladungsvorgang nach der Gleichung $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$ vollzieht, also zur Erzeugung von 2 Farad 2 Mol H_2SO_4 nötig sind, im Gegensatz zur Theorie von Fery, der die Gleichungen:

$$Pb + H_2SO_4 + Pb_3O_7 = PbSO_4 + H_2O + 3\,PbO_2 \text{ und}$$
$$Pb + H_2SO_4 + Pb_2O_3 = PbSO_4 + H_2O + PbO_2$$

zugrunde legt, also zur Erzeugung von 2 Farad nur 1 Mol H_2SO_4 braucht. — Die Messungen wurden an Platten aus sehr porösem Material als auch an solchen dichterer Struktur vorgenommen, welche in 1 kg Akkumulatorensäure getaucht u. mit verschiedenen Stromdichten unter Anwendung eines Cu-Coulometers kurzgeschlossen wurden. Neben dem durch das Coulometer geflossenen Strom wurde die Abnahme des H_2SO_4-Gehaltes der Akkumulatorensäure bestimmt. Die poröse Platte zeigte den verlangten Verbrauch von 2 Mol H_2SO_4 pro 2 Farad, die dichtere Platte eine geringere Menge H_2SO_4, was Vf. darauf zurückführt, daß in solchem Falle die im Innern der formierten Platte stets vorhandenen SO_4-Ionen stärker an der Rk. beteiligt sind, als bei porösen Platten, welche ein leichtes Eindringen des Elektrolyten überallhin ermöglichen. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 99—106. 1923. Massachusetts, Inst. of Technol.) LÜDER.

A. H. W. Aten, *Die Wasserstoffelektrode in alkalischen Lösungen.* Wenn eine H-Elektrode, die mit H gesätt. ist, sich in einer HCl-Lsg. bestimmter Konz. im Gleichgewicht befindet u. man die Konz. der Lsg. plötzlich erheblich ändert, so befindet sich die H-Elektrode momentan wieder im Gleichgewicht mit der veränderten Lsg. Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn man statt der Säure Natronlauge braucht. Ändert man die Konz. der NaOH, so braucht die H-Elektrode eine gewisse Zeit, um in der veränderten Lsg. das Gleichgewichtspotential zu erreichen. Die gleiche Erscheinung tritt auf, wenn die H-Elektrode aus HCl in NaOH oder umgekehrt übergeführt wird. Vf. hat diese Tatsachen durch eine Reihe von Verss. zahlenmäßig festgelegt, z. B. brauchte eine Elektrode, welche aus n. NaOH in 0,01-n. NaOH übergeführt wurde, etwa 70 Min., um ihr Gleichgewichtspotential zu erreichen. Diese Erscheinung führt Vf. darauf zurück, daß die H-Elektrode in NaOH-Lsg. Na aufnimmt u. dieser Na-Gehalt bei Konzentrationsändarung sich ebenfalls entsprechend ändert, was die Einstellung des Gleichgewichtes verzögert. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 89—98. 1923. Amsterdam, Univ.) LÜDER.

Karl Willy Wagner, *Dielektrische Festigkeit von festen und flüssigen Isolierstoffen.* Unter Hinweis auf GÜNTHER-SCHULZE (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **19**. 92; C. **1923**. III. 337) hebt Vf. hervor, daß er die theoret. Vorstellung über den elektr. Durchschlag einer Klasse von festen Isolatoren, dahingehend, daß der Durchschlag einem labilen Zustand entspricht, der sich wegen der Abnahme des Isolationswiderstandes mit wachsender Temp. schließlich ergeben muß, wenn man die elektr. Beanspruchung mehr u. mehr steigert, bereits 1913 gebildet hatte. (Jahrb. Radioakt. u. Elektronik **19**. 252—53. 1923.) K. WOLF.

L. W. Mc Keehan, *Ferromagnetismus und seine Abhängigkeit von chemischen, thermischen und mechanischen Einflüssen.* Vf. gibt eine zusammenfassende Übersicht über die Magnetisierungskurven von *Fe, Co, Ni, Fe_3Co, Stählen* mit verschiedenen C, Si, Ni u. Mn-Zusätzen sowie der Heuslerlegierungen u. bespricht den Einfluß, den die verschiedenen fremden Beimengungen auf die Magnetisierbarkeit der reinen Metalle ausüben. Weiter wird der Einfluß von Temp., des Abschreckens u. Anlassens, von mechan. Beanspruchung, wie Zug u. Druck, erörtert. Zum Schluß werden die Erscheinungen des Magnetismus an Hand der Bohrschen Atomtheorie besprochen. Ein umfangreiches Literaturregister ist beigefügt. (Journ. Franklin Inst. **197**. 583—601. 757—86. Amer. Telephon and Telegraph Co.) BECKER.

Pierre Weiss und **Paule Collet**, *Über den von der Temperatur unabhängigen Paramagnetismus.* Vff. ermitteln eine Kurve des von der Temp. unabhängigen Paramagnetismus für die Elemente K (19), Ca (20), Ti (22), V (23), deren Abscissen die Atomnummern u. deren Ordinaten die Magnetisierungskoeffizienten der Atome sind. Die Kurve erreicht in V (23) ein Maximum u. ist im Verlauf ganz analog

der von CABRERA für die Momente der Ionen der Eisengruppe gezeichneten. — Zu den von ISHIWARA (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [I] 3. 303; C. 1921. I. 270) untersuchten Verbb. $KMnO_4$ u. $K_4Fe(CN)_6$ fanden Vff. noch, daß $K_2Cr_2O_7$ in Lsg. zwischen 14 u. 50° konstanten von der Temp. unabhängigen Paramagnetismus zeigt. Aus den 3 Verbb. wurden die atomaren Magnetisierungskoeffizienten für Cr (24), Mn (25) u. Fe (26) errechnet, die den absteigenden Ast der in V (23) gipfelnden Kurve ergeben. — Der Parallelismus der Kurve der Vff. mit der von CABRERA gibt Anlaß zu folgenden Sätzen: 1. Körper mit konstantem Paramagnetismus besitzen bei gleicher Elektronenzahl dieselben Atommomente wie die Ionen; 2. die Magnetisierungskoeffizienten sind proportional den Momenten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 2146—49.) BEHRLE.

W. W. Coblentz, *Einige neue thermoelektrische und aktinoelektrische Eigenschaften des Molybdänits.* Wenn *Molybdänit* erhitzt oder einer Wärmestrahlung ausgesetzt wird, macht sich ein thermoelektr., aktinoelektr. u. photoelektr. Effekt bemerkbar. Wird er mit *Cu* zu einem Thermoelement vereinigt, dann können je nach den äußeren Bedingungen elektromotor. Kräfte von + 700 Mikrovolt über Null bis — 1040 Mikrovolt erzielt werden. Bei einer Bestrahlung mit kurzwelliger Wärmestrahlung von 0,65—0,9 μ entsteht ein Maximum einer aktinoelektr. Wrkg., welche sowohl photopositiv als auch photonegativ sein kann. Desgleichen ändert sich bei Belichtung der elektr. Widerstand, u. zwar kann auch diese Änderung, je nach der erregenden Wellenlänge, nach der positiven oder negativen Richtung verlaufen. Das Maximum der photoelektr. Wrkg. liegt zwischen 0,3—2,0 μ. Die Zeit, welche bis zum Erreichen des Maximums vergeht, ist ebenfalls eine Funktion der Wellenlänge. (Journ. Franklin Inst. 197. 695—96.) BECKER.

A_3. Kolloidchemie.

Inanendra Nath Mukherjee und **Subodh Kumar Majumdar**, *Kinetik des Koagulationsprozesses der Kolloide im Lichte der Smoluchowskischen Theorie.* Zur Best. der Gültigkeitsgrenze des Smoluchowskischen Gleichgewichtes u. seiner Abhängigkeit von der Elektrolytkonz. unternahmen Vff. Unterss. an As_2S_3-Sol u. *Au*-Sol, die im Gegensatz zu den Annahmen SMOLUCHOWSKIs polydispers waren. Die Koagulation wurde durch Messungen mittels eines Thermoelementes bestimmt. Die Theorie SMOLUCHOWSKIs gilt nur in gewissen Grenzen; diese Begrenzung wird auf verschiedene Größe des Potentiales der Doppelschicht u. der Hydratation zurückgeführt. (Journ. Chem. Soc. London 125. 785—94.) v. HAHN.

Inanendra Nath Mukherjee und **Subodh Gobinda Chaudhuri**, *Der Einfluß des Anions auf die Koagulation negativ geladener Suspensoide.* Flockungsverss. mit As_2S_3-Sol zeigten geringen Einfluß des Anions auf die Flockung; gleiches Verh. wurde beim Au-Sol nachgewiesen. Valenz u. Ionenbeweglichkeit ist von Einfluß, wenn der Elektrolyt u. das Kolloid entgegengesetzte Ladungen tragen. Bei Anionen mit komplexer chem. Zus. (z. B. Benzoate, Ferrocyanide usw.) ist eine größere Kationenkonz. zur Flockung notwendig. Die Koagulationswrkg. ordnet sich bei Sulfaten in der Reihenfolge Ca > Rb > K > Na > Li. (Journ. Chem. Soc. London 125. 794—802. Kalkutta, Univ.) v. HAHN.

Richard Willstätter und **Heinrich Kraut**, *Über die Hydroxyde und ihre Hydrate in den verschiedenen Tonerdegelen.* (V. Mitteilung *über Hydrate und Hydrogele.*) (IV. vgl. WILLSTÄTTER, KRAUT u. FREMERY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 63; C. 1924. I. 625.) Um die früher dargestellten *Tonerdegele A, B* u. *C* von adsorbiertem u. imbibiertem W. schnell u. vollständig zu befreien, u. um möglichst frische Präparate bezüglich ihres Gehalts an chem. gebundenem W. untersuchen zu können, wurde die Wasserverdrängung durch Aceton bei Tempp. von +20 bis —30° bewirkt; das Aceton wurde schließlich durch Ä. verdrängt u. dieser rasch im Hoch-

vakuum entfernt. Die nach diesem Verf. isolierten trockenen Tonerdegele A, B u. C stimmen in den Wassergehalten überein mit den früher im Hochvakuum über P_2O_5 getrockneten. Bei der Acetontrocknung ist die Temp. von entscheidendem Einfluß auf den Wassergehalt eines Hydrogels. Das der Formel $Al(OH)_3$ entsprechende Präparat C, das in wss. Medium in Form von Hydraten mit unbekanntem Wassergehalt existiert, kann durch Acetontrocknung bei tiefer Temp. als höheres Hydrat isoliert werden. Die bei —10 bis —17° mit Aceton behandelte Verb. entspricht der Zus. $2Al(OH)_3 \cdot H_2O$, bei +10 u. +20° entsteht das n. Hydrat (Tabelle im Original). Das bei tiefer Temp. festgestellte W. ist nicht adsorbiertes, sondern locker gebundenes W., das bei höherer Temp. zuerst abgegeben wird. Das acetongetrocknete Hydrogel C verliert schon bei 34° in trockenem Luftstrom W. Eine Verminderung der Dispersität der mit Aceton getrockneten Hydrogele tritt nicht ein; beim Schütteln mit W. entstehen dieselben plast. Gele wie vor der Entwässerung. — Einmal gebildetes Tonerdehydrat C ist von sehr beständiger chem. Konst., es läßt sich beim Erwärmen mit NH_4OH nicht zu wasserärmeren Prodd. kondensieren, sondern es entstehen hierbei nur weniger feindisperse Aggregate; die B. der Polyhydroxyde B u. A tritt nur dann ein, wenn das Medium schon bei der Ausfällung des Al stärker ammoniakal. ist. Die B. von Al O-Ketten scheint bedingt zu sein durch eine größere Konz. des in übersättigter Lsg. kürzeste Zeit als Säure u. Base vorhandenen Hydroxyds. — Die Polyaluminiumhydroxyde behalten beim Erhitzen mit NH_4OH ihre kolloidale Beschaffenheit bei, die in ihnen enthaltenen Al-O-Ketten haben eine geringe Ordnungsgeschwindigkeit (vgl. HABER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 1717; C. **1922**. III. 464); an konstitutionellem W. werden sie bei dieser Behandlung jedoch ärmer; wahrscheinlich wird hierbei das Hydratwasser des Hydroxyds abgegeben. Auf Grund ihres Wassergehaltes entsprechen diese Hydrate (acetontrocken) vielleicht den Formeln $4Al(OH)_3 \cdot 3H_2O$ u. $8Al(OH)_3 \cdot 7H_2O$.

Auf Grund des Verh. der Tonerdegele gegen NH_4OH geben Vff. für ihre Darst. folgende neuen Vorschriften: *Aluminiumhydroxyd C*: (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1117; C. **1923**. III. 186) aus 500 g $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ u. 430 ccm NH_4OH (20%ig.) + 300 g $(NH_4)_2SO_4$. — *Aluminiumhydroxyd B* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 146; C. **1923**. I. 637): 250 g $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ in 750 ccm W. (55°) unter Rühren eingegossen in 2,5 l NH_4OH (15 Gew.-%, 55°), kurze Zeit (1/2 Stde.) auf 55—60° gehalten, dann auf 12 l verd., mit W. dekantiert; vor dem 4. Male mit 1 1/2 l 15%ig. NH_4OH verrührt, danach mit W. gewaschen, bis W. drei aufeinanderfolgende Male nicht mehr klar geworden. *Aluminiumhydroxyd A*: Darst. wie voriges; nach 1/2-std. Rühren wird das Gemisch 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht, danach auf 12 l verd. u. wie vorher weiterbehandelt. Über Eigenschaften der Verbb. (Verh. gegen 1%ig. HCl, 35%ig. HCl, 12%ig. CH_3COOH, 0,1%ig. NaOH, CO_2) vgl. Tabelle im Original; hieraus ergibt sich, daß sehr verd. HCl C klar löst u. B peptisiert; beide Präparate werden von starker HCl rasch, A langsamer gel.; C wird von verd. CH_3COOH gel., A u. B werden peptisiert; B u. C werden von verd. NaOH molekular gel., A nicht merklich verändert. Es ist zu sehen, daß für das Löslichkeitsverhalten, die bas. u. sauren Eigenschaften in erster Reihe die chem. Konst. u. erst in zweiter Reihe die Dispersität maßgebend ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1082—91. München, Akad. d. Wissensch.) HABERLAND.

Robert Wintgen und **Hans Löwenthal**, *Beiträge zur Kenntnis der Zusammensetzung der Micellen.* III. *Kolloides Chromoxyd.* (II. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **107**. 403; C. **1924**. I. 2412.) Die Auffassung der früheren Arbeiten, daß die Micellionen wie gewöhnliche Elektrolytionen behandelt werden können, hat sich auch zur Aufklärung der zahlenmäßigen Verhältnisse bei der gegenseitigen Fällung entgegengesetzt geladener Kolloidelektrolyte anwenden lassen. Die Verhältnisse

sind nur von der Äquivalentaggregation A abhängig; die Kolloidelektrolyte setzen sich wie Elektrolytionen nach einfachen stöchiometr. Verhältnissen um. — Chromoxydsol wird hergestellt, indem man 20—30%ig. Lsgg. des grünen Chromtrichlorids unter Schütteln mit NH_3 versetzt, bis der anfänglich entstandene Nd. sich gerade nicht mehr löst; nach Stehen über Nacht hat der Nd. sich zu einem trüben Sol zerteilt; hierzu wird wieder etwas NH_3 gegeben, wieder stehen gelassen u. so fort, bis eine Probe des trüben Sols mit NH_3 einen bleibenden Nd. gibt. — Zur weitgehenden Entfernung des Cl′ muß bis zu 45 Tagen dialysiert werden. — Die ultrafiltrierten Sole enthalten Cl′ u. NH_4'. — Mit wachsendem Werte des Verhältnisses Cl : Cr steigt die spezif. Leitfähigkeit. — Die Wanderungsgeschwindigkeit der Micellen u, in Abhängigkeit von dem Verhältnis $(Cl)_m : (Cr)_m$ gezeichnet, ergibt eine Gerade. — Die Äquivalentaggregation A (d. i. die Anzahl der in einem Teilchen vorhandenen Moll. Cr_2O_3, die ein Elementarquantum Elektrizität tragen) wächst mit dem Wachsen der Werte $[Cr_2O_3 : Cl]_m$ (d. i. dem Verhältnis in den Micellen), während ein Wert B, der die mit A Molen mit einem elektrochem. Äquivalent kolloiden Cr_2O_3 kathod. wandernden Grammatome Cl (= „eingeschlossenes Chlor") darstellt, mit dem Wachsen von $[Cr_2O_3 : Cl]_m$ abnimmt. Je mehr Cr_2O_3-Moleküle je Cl-Atom in den Micellen sind, auf eine um so größere Anzahl Moleküle Cr_2O_3 entfällt eine elektrische Ladung, um so größer ist also das elektrochem. Äquivalent, aber um so weniger Cl-Atome sind von einem elektrochem. Äquivalent Cr_2O_3 eingeschlossen. — Auszählung im Ultramikroskop konnte nicht ausgeführt werden. — Die mittlere Zus. eines Eisenoxydsols ist in der Schreibweise von ZSIGMONDY

$$\left(\boxed{75{,}35\ Fe_2O_3;\ 7{,}86\ HCl;\ x\ H_2O}\ FeO^+\right)_{10230} + 10230\ Cl^-,$$

das eines Chromoxydsols

$$\left(\boxed{20{,}82\ Cr_2O_3;\ 1{,}073\ NH_4Cl;\ x\ H_2O}\ CrO^+\right)_n + n\ Cl^-.$$

Das untersuchte kolloide Cr_2O_3 war stark lyophil. — Durch Ultrafiltration u. auch durch Aufnahme des Rückstandes in W. erleidet das Verhältnis Cr_2O_3 : Cl keine wesentliche Änderung. (Ztschr. f. physik. Ch. **109**. 378—90.) A. R. F. HESSE.

Robert Wintgen und **Hans Löwenthal**, *Zum Mechanismus der gegenseitigen Fällung von Kolloiden.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Konz. einer kolloiden Lsg. wird, wenn sie elektr. geladene Teilchen enthält, in Äquivalentaggregaten ausgedrückt, d. i. das Gewicht eines Kolloidteilchens dividiert durch die Anzahl seiner Ladungen. — Ein Äquivalentaggregat Cr_2O_3, ausgedrückt in Gramm, fällt unablässig von der Verd. der beiden Sole aus einer Gelatinelsg. immer dieselbe Menge Gelatine. — Der Maximalfällungspunkt für die Fällung von Cr_2O_3-Solen u. Zinnsäurehydrosolen wurde bestimmt u. gefunden, daß die Fällung entgegengesetzt geladener Micellionen nach Äquivalenten erfolgt. Man kann also die Begriffe Normalität u. Äquivalentgewicht auch auf die Lsg. von Micellionen anwenden. — Auch bei der Fällung von Benzopurpurin 4b, Benzopurpurin 10b u. Kongorot mit Cr_2O_3-Sol findet man eine sehr schmale Fällungszone mit gut erkennbarem Maximum. Die Äquivalentaggregationen sind klein: 2,08; 1,61; 1,77. (Ztschr. f. physik. Ch. **109**. 391—96. Göttingen, Univ.) A. R. F. HESSE.

Allan Ferguson, *Über eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Dichte.* Im Anschluß an die Macleodsche Gleichung für die Oberflächenspannung $\gamma = C(\varrho_e - \varrho_v)^4$ hebt Vf. hervor, daß eine fast unbegrenzte Anzahl derartiger empir. Formeln existiert, deren theoret. Hauptinteresse darin liegt, sie auf eine oder zwei Fundamentalgleichungen zu beziehen. Dadurch entsteht eine Überladung dieses Sondergebietes an empir. Beziehungen, die eine der Zahl dieser Beziehungen proportionale Konfusion herbeiführt. Ausgehend von der van der Waalsschen Gleichung $\gamma = K_1\,\Theta_c V_c^{-2/3}(1 - m)^B$ u. der durch KATAYAMA abgeänderten Eötvös-

schen Gleichung $\gamma \cdot M^{2/3}/(\varrho_e - \varrho_v)^{2/3} = a \cdot (\Theta_c - \Theta)$ ergibt sich, wie die mathemat. Ausführungen zeigen, für alle nichtassoziierten Substanzen das Macleodsche Resultat. Vf. diskutiert hierauf, in wiefern die aus den krit. Daten bestimmte Konstante C mit der aus den Bestt. der Oberflächenspannung u. D. übereinstimmt. (Trans. Faraday Soc. **19**. 407—12. 1923. London.) K. Wolf.

H. v. Euler und E. Erikson, *Versuche über Hydrodiffusion.* I. Als Vergleich für den Vers. von Euler, Hedelius u. Svanberg (Ztschr. f. physiol. Ch. **110**. 190; C. **1920**. III. 638), welche die Diffusion von Saccharase in Rohrzuckerlsg. untersuchten, wird die Diffusion von Essigsäure in 0,32-n. wss. Anilinlsg. untersucht. Die Diffusionsgeschwindigkeit der CN_3COOH ist hier rund 35% kleiner als in reinem W. Vff. führen dieses Ergebnis vorläufig auf Änderung des osmot. Druckes infolge Salzbildung zurück u. darauf, daß die Acetionen infolge ihres anderen Hydratationsgrades einen größeren Widerstand als die undissoziierten Moleküle im Lösungsm. erfahren. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **9**. Nr. 11. 1—9. Stockholm.) A. R. F. Hesse.

E. A. Fisher, *Die Diskontinuität des Trocknungsprozesses.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A. **103**. 139. 664; C. **1923**. III. 5. 1295) Vf. bringt zu dem früheren Zahlenmaterial noch einige neue Daten über das Verhalten von Wolle beim Trocknen über 55% H_2SO_4, welche die früher gezogenen Folgerungen bestätigen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **105**. 571—82. Leeds, Univ.) Becker.

B. Anorganische Chemie.

M. De Kay Thompson und K. Frölich, *Die Umwandlung von Diamant in Graphit bei hohen Temperaturen.* Der Diamant wandelt sich bei etwa 1650° in Graphit um. — Die Verss. wurden in einem Vakuumofen ausgeführt. Die Diamanten wurden auf Tempp. von 1000 bis ca. 2000° erhitzt u. mehrere Stdn. dabei belassen. In den erkalteten Stücken wurde der Graphit durch die Brodiesche Probe nachgewiesen, d. h. die Stücke wurden mit einer Mischung von $KClO_3$ u. konz. HNO_3 bei 60° 24 Stdn. lang behandelt, wodurch Graphit gelb wird. Die Umwandlung in Graphit erfolgt bei 1650°, bei erhöhter Temp. steigt die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 161—70. 1923. Cambridge.) Lüder.

A. Damiens, *Über die Fixierung von Kohlenoxyd durch Cuprosulfat in Gegenwart von Schwefelsäure. Anwendung zur Darstellung von Wasserstoff aus Wassergas.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 840; C. **1924**. I. 1977.) Die durch Absorption von CO durch Cu_2SO_4 entstehende Verb. besitzt in Ggw. von konz. u. verd. H_2SO_4 (bis 16 Teile H_2SO_4 auf 100 Teile W.) keine meßbare Tension, das Manometer bleibt selbst bei mehrtägiger Versuchsdauer (Hg-Pumpe) u. gewöhnlicher Temp. unverändert, falls die Zus. der Verb. 1 CO : 1 Cu_2SO_4 entspricht; beim Erhitzen wird von 80° ab jedoch CO abgegeben, vermischt mit SO_2, das sekundär entsteht nach: $Cu_2SO_4 + 2H_2SO_4 = 2CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$. Entspricht die Zus. der Verb. 2 CO : 1 Cu_2SO_4 (Absorptionsgrenze), so wird die Tension merkbar (270 mm); bei 1,75 CO auf 1 Cu_2SO_4 beträgt sie ca. 30 mm. In verdünnteren Säuren beträgt die Tension schon 70 mm, wenn nur 0,33 Mol. CO absorbiert worden sind; mit steigender Temp. nimmt sie zu, es entsteht (auch über 100°) nicht SO_2, denn Cu_2SO_4 zersetzt sich in diesem Falle in Cu u. $CuSO_4$. — Die Absorptionsgeschwindigkeit nimmt bei 20° bis zur Absorption von 1,6 Mol. CO durch 1 Cu_2SO_4 zu, um dann allmählich geringer zu werden. — Vf. schlägt vor, zur Entfernung von CO aus Wassergas das Absorptionsmittel in der Technik anzuwenden, um reinen H_2 zu erhalten; auch N_2 kann aus den Abgasen der Fabriken gewonnen werden, wenn

CO mittels Cu_2SO_4 daraus entfernt wird. (C. r. d. l'Acad des sciences **178**. 2178—81.) Haberland.

J. F. Durand, *Wirkung des Übermangansäureanhydrids auf die reinen Varietäten des Kohlenstoffes.* (Vgl. S. 215.) Alle 3 Modifikationen des reinen C werden durch Mn_2O_7 in konz. H_2SO_4 in der Kälte vollständig zu CO_2 oxydiert, die amorphe (Acetylenschwarz) energ. u. schneller als *Diamant* u. *Graphit.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1822—24.) Spiegel.

Y. Venkataramaiah und **Bh. S. V. Raghava Rao**, *Elektrolytische Darstellung aktiven Wasserstoffs.* (Journ. Science Assoc., Maharajah's Coll., Vizianagaram 1. 45—46. 1923. Sep — C. **1923**. III. 594.) Behrendt.

Francis Arthur Freeth, *Ternäre und quaternäre Gleichgewichte in dem System: $NaClO_4$—$(NH_4)_2SO_4$—NH_4ClO_4—Na_2SO_4—H_2O bei 60° und 25°.* Zur bestmöglichen Darst. von NH_4ClO_4 aus $NaClO_4$ untersuchte Vf. folgende Gleichgewichte bei gewöhnlichem Druck, deren Zustandsdiagramme im Original gegeben sind. — 1. Das System H_2O—$NaClO_4$ zeigt zwischen —40° u. 140° 3 Isobaren (—32°, 58,3°, 143°) u. die festen Phasen Eis, $NaClO_4 + H_2O$, $NaClO_4$ u. deren Gemische. — 2. H_2O—NH_4ClO_4 hat zwischen —20° u. 120° die beiden festen Phasen Eis + NH_4ClO_4 u. NH_4ClO_4. — 3. Die Isotherme des Systems H_2O—Na_2SO_4—$NaClO_4$ bei 25° zeigt die Teile $Na_2SO_4 + 10H_2O$; Na_2SO_4, $NaClO_4 + H_2O$; bei 60° Na_2SO_4 u. $NaClO_4$. — 4. Die Isotherme des Systems H_2O—NH_4ClO_4—$NaClO_4$ besteht bei 25° aus den Teilen NH_4ClO_4 u. $NaClO_4 + H_2O$ u. aus NH_4ClO_4, $NaClO_4$ bei 60°. — 5. Die Isotherme des Systems H_2O—NH_4ClO_4—$(NH_4)_2SO_4$ setzt sich bei 25° als auch bei 60° aus den beiden Teilen NH_4ClO_4, $(NH_4)_2SO_4$ zusammen. — 6. Das System H_2O—Na_2SO_4—$(NH_4)_2SO_4$ zeigt als Teile der Isotherme von 25° $(NH_4)_2SO_4$, $Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$ (vgl. Matignon, C. r. d. l'Acad. des sciences **165**. 787; Ann. de Chimie [9] **9**. 251; Dawson, Journ. Chem. Soc. London **113**. 675; C. **1918**. I. 605. II. 1018. **1919**. I. 698), $Na_2SO_4 + 10H_2O$ u. $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 bei 60°. Das Doppelsalz tritt also bei 60° nicht auf. — 7. Das quaternäre System H_2O—Na_2SO_4—NH_4ClO_4—$(NH_4)_2SO_4$—$NaClO_4$ zeigt bei 25° die festen Phasen $(NH_4)_2SO_4$, $Na_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, Na_2SO_4, $NaClO_4 + H_2O$ u. $NaClO_4$, während bei 60° das Doppelsalz u. die beiden anderen Hydrate fehlen.

An Hand der Diagramme bespricht Vf. eingehend die gegenseitige Trennung der Salze der einzelnen Systeme u. legt den Trennungsvorgang zum Teil in Skizzen nieder. Bei 3 ist Na_2SO_4 prakt. unl. in stark konz. Lsg. von $NaClO_4$—. Da das Verhältnis der beiden Salze im System 4 in gesätt. Lsg. sich von 25° zu 60° wenig ändert, ist eine gegenseitige Trennung unmöglich. — Bei 5 ist die Trennung leicht auszuführen, da bei 60° aus der Lsg. $(NH_4)_2SO_4$ u. bei 25° NH_4ClO_4 entfernt werden kann. Die Trennung der Salze des Systems 6 ist schwieriger auszuführen. Ungefähr analog zu 5 verläuft die Trennung der Salze des Systems H_2O—Na_2SO_4—NH_4ClO_4. Na_2SO_4 wird bei 60° u. NH_4ClO_4 bei 25° entfernt. Da bei 25° NH_4ClO_4 die kleinste u. $NaClO_4$ die größte Löslichkeit besitzt, während die Salze bei 60° zu gleichen Teilen l. sind, so ist die Gewinnung von NH_4ClO_4 gut auszuführen, wenn man mit einem Überschuß von $NaClO_4$ oder $(NH_4)_2SO_4$ in der Lsg. arbeitet. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 475—507. Northwich, Cheshire.) Behrendt.

M. Garino und **M. Raffaghello**, *Die Wirkung des Phosphoroxychlorids auf die Metallhydroxyde.* Wie mit den Oxyden so bildet $POCl_3$ auch mit den *Hydroxyden* des *Ca* und *Mg* Additionsverbb. von der Zus. $Me(OH)_2 \cdot 2POCl_3$. Die Ca-Verb. bildet sich beim Erwärmen der Komponenten auf 40—60°, dann auf 80 bis 100°, die Mg-Verb. infolge der leichteren Löslichkeit des $Mg(OH)_2$ in $POCl_3$ viel leichter als jene. Die *Ca-Verb.* liefert mit *Anilin* in Ä. ein krystallin. Prod. $Ca(OH)_2 \cdot 2POCl_3 \cdot 2C_6H_5NH_2$ vom F. 150—53°. Ferner löst sich die *Ca-Verb.* in Ä.

und alsbald scheidet sich wieder ein Pulver ab, dem wahrscheinlich die Zus. $Ca(OH)_2 \cdot P_2O_3Cl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$ zukommt. — Mit $Ni(OH)_2$ u. $POCl_3$ erhält man Prodd. von stark wechselnder Zus., augenscheinlich Gemische der Additionsverb. mit $NiCl_2$ u. NiPhosphat. (Gazz. chim. ital. **54**. 351—63. Genua, Univ.) Ohle.

Hugh S. Cooper, *Die Darstellung von geschmolzenem Zirkonium. Zirkoniumcarbid*, ZrC, wurde bei 500—550° im Chlorstrom in $ZrCl_4$ übergeführt, welches im Eisenrohr bei 900—1000° mit metall. Na zusammengeschmolzen wurde. Das so gewonnene Metall enthielt 99,28% Zr, löste sich weder in konz. noch in verd. HCl oder HNO_3, auch nicht in verd. H_2SO_4, sondern erst beim Kochen mit konz. H_2SO_4. Zur Best. seines F. wurde es im ZrO_2-Tiegel erhitzt u. mit einem opt. Pyrometer beobachtet, F. etwa 2800°. Vf. hat Zr mit verschiedenen anderen Metallen legiert. *Sn-Zr-Legierungen* sind bis zu 15% Zr weich, bei höheren Gehalten werden sie pyrophor u. lassen sich wie das Cermischmetall als künstliche Feuersteine gebrauchen. *Ni-Zr-Legierungen* sind bei niedrigen Zr-Gehalten gut bearbeitbar, bei 50% ziemlich hart. Sie sind bei einer Temp. von etwa 1700° herstellbar. Ferner werden Legierungen mit Au, Al, Mg, Cu u. W erwähnt. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 215—30. 1923. Cleveland [O.].) Lüder.

Georges Chandron und **Hubert Forestier**, *Untersuchung der Zersetzung von Eisenoxydul. Ausdehnungsanomalien, die auf seiner Unbeständigkeit beruhen.* Früher hat Chaudron (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **172**. 152; C. **1922** III. 116) gezeigt, daß *FeO* sich über 570° im Gleichgewicht $4FeO \rightleftharpoons Fe_3O_4 + Fe$ befindet. Die jetzige Unters. über die Umwandlung von FeO bei verschiedenen Tempp. hat ergeben, daß schon von 300° ab Fe nachweisbar ist; das Maximum der Zers. (80%) erleidet FeO innerhalb 24 Stdn. bei 480°, von da ab wird die Zers. geringer, um bei 570° gleich Null zu werden; in 24 Stdn. werden bei 592° 24, bei 600° 51% FeO regeneriert. Bei konstanter Temp. (445°) u. wechselnder Dauer des Erhitzens ist die Umwandlungsgeschwindigkeit nahezu konstant. Bezüglich der Dilatation von FeO bei Tempp. von 100—900° u. die dabei auftretenden Anomalien muß auf die Kurven im Original verwiesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 2173 bis 2176.) Haberland.

E. N. da C. Andrade, *Bemerkung zu einer Veröffentlichung der Herren H. Mark, M. Polanyi, E. Schmid*: „*Vorgänge bei der Dehnung von Zinkkrystallen.*" Der Vf. macht darauf aufmerksam, daß eine Reihe als neu angegebener Eigenschaften in der oben angegebenen Arbeit (Ztschr. f. Physik **12**. 58. 78; C. **1923**. I. 1148. 1149) von ihm bereits früher (Philos. Magazine [6] **27**. 869; C. **1914**. II. 297) beschrieben worden ist. Die betreffenden Metalle waren Sn, Pb u. Hg, sowie Na u. K nach den Beobachtungen von B. B. Baker. (Ztschr. f. Physik **22**. 343—44, Woolwich.) Schiebold.

Filip Olsson, *Über einige neue Verbindungen des drei- und vierwertigen Mangans.* Dreiwertiges Mn. 1. Doppelchloride. Wird eine Lsg. von $MnCl_3$ (vgl. Meyer u. Best, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **22**. 169 [1889]) mit der Lsg. eines quartären organ. NH_4-Chlorids in mit HCl gesätt. absol. A. versetzt, so fallen Salze vom Typus $2RCl, MnCl_3$ aus. Hell- oder dunkelgrün, wl. in A. Beispiele: R = $N(CH_3)_4$, $N(C_2H_5)_4$, $N(C_3H_7)_4$, $N(C_6H_5)(CH_3)_3$, $N(C_6H_5)(C_2H_5)_3$, $N(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)_2$, $N(C_6H_5)(CH_3)(C_2H_5)_2$, $N(C_2H_5)(CH_3)_3$, $N(C_{10}H_8CH_3)(CH_3)_3$, $N(C_{10}H_8CH_3)(C_2H_5)_3$, $N(C_6H_4CH_3)(CH_3)_3$, $N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5)$. — Wird $(C_2H_5)_4NMnO_4$ [aus $AgMnO_4$ u. $(C_2H_5)_4NCl$] mit HCl in Eg. reduziert, so entsteht die rotbraune Verb. $(C_2H_5)_4NMnCl_4, 2CH_3CO_2H$, bisher die einzige von diesem Typus. — 2. Doppeljodate. Aus $Mn(CH_3CO_2)_3$, $2H_2O$, einem Jodat u. HJO_3 in wss. Lsg. (80—90°, 10—15 Min.). Typus: $M_3Mn(JO_3)_6$. Gelbe bis gelbbraune, doppelbrechende Rhomboeder, recht beständig. Beispiele M = K, Rb, Cs, NH_4. Doppelsalze mit Schwermetallen konnten nicht erhalten werden. — 3. Doppelperjodate. Wird nach Price (Amer. Chem. Journ. **30**.

182 [1903]) $Mn(NO_3)_2$ mit einem Perjodat in verd. HNO_3 auf 30° erwärmt, so bilden sich krystallin. rote Verbb. verschiedenartiger Zus. Fast alle enthalten Krystall-W., das sie bei 110° unter Braunfärbung abgeben. *H_2O, Mn_2O_3, J_2O_7, $5H_2O$.* — *Na_2O, Mn_2O_3 J_2O_7, $3H_2O$.* — *K_2O, Mn_2O_3, J_2O_7, $2H_2O$.* — *SrO, Mn_2O_3, J_2O_7, $3H_2O$.* — *MgO, Mn_2O_3, J_2O_7, $3H_2O$.* — *$2Ag_2O$, Mn_2O_3, $2J_2O_7$.* — *$(CN_3H_6)_2O$, $2Mn_2O_3$, $2J_2O_7$, $8H_2O$.* — *CdO, Mn_2O_3, J_2O_7, $4H_2O$.* — *ZnO, Mn_2O_3, J_2O_7, $4H_2O$.* — *CuO, Mn_2O_3, J_2O_7, $3H_2O$.* — *$2PbO$, Mn_2O_3, $2J_2O_7$, $3H_2O$.* — 4. Schüttelt man eine äth. Lsg. von $C_6H_5COCH_2COCH_3$ mit $Mn(CH_3CO_2)_3$, $2H_2O$ 24 Stdn. bei 20°, so erhält man *$Mn(C_6H_5COCHCOCH_3)_3$*. Mkr. dunkelgrüne Prismen, F. 168,5°.

Vierwertiges Mn. 1. Doppelchloride. Wird eine Lsg. von $MnCl_4$ (vgl. Weinland u. Dinkelacker, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **60**. 173 [1908]) unter Kühlung mit fester CO_2 mit einem quartären organ. NH_4-Chlorid in konz. *HCl* versetzt, so fallen Salze vom Typus *$2RCl$, $MnCl_4$* in schwarzen Würfeln aus. Beispiele: R = $N(CH_3)_4$, $N(C_6H_5)(CH_3)_3$, $N(C_6H_4CH_3)(CH_3)_3$, $N(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)_2$, $N(C_6H_5)(CH_3)(C_2H_5)_2$. — 2. Doppeljodate. (Vgl. Berg, C. r. d. l'Acad. des sciences **128**. 674 [1899]). Einw. von Jodat u. HJO_3 auf eine wss. Suspension von MnO_2 lieferte: *$Rb_2Mn(JO_3)_6$* u. *$Cs_2Mn(JO_3)_6$*, während *$BaMn(JO_3)_6$* besser aus $Mn(CH_3CO_2)_3$, $2H_2O$, $Ba(JO_3)_2$ u. HJO_3 in 10%ig. HNO_3 erhalten wird. — 3. Doppelperjodate. Aus $Mn(CH_3CO_2)_3$, $2H_2O$ u. Perjodat in 10%ig. HNO_3 (80—90°, 4—6 Stdn.). Violett, feinkrystallin., sehr beständig. *H_2O, $2MnO_2$, J_2O_7, $5H_2O$.* — *Na_2O, $2MnO_2$, J_2O_7, $2H_2O$.* — *K_2O, $2MnO_2$, J_2O_7, $1^1/_2H_2O$.* — *CaO, $2MnO_2$, J_2O_7, $4H_2O$.* — *SrO, $2MnO_2$, J_2O_7, $4H_2O$.* — *MgO, $2MnO_2$, J_2O_7, $3H_2O$.* — *Ag_2O, $2MnO_2$, J_2O_7, $2H_2O$.* — *$(CN_3H_6)_2O$, $4MnO_2$, $2J_2O_7$, $10H_2O$.* — *CdO, $2MnO_2$, J_2O_7, $5H_2O$.* — *ZnO, $2MnO_2$, J_2O_7, $3^1/_2H_2O$.* — *CuO, $2MnO_2$, J_2O_7, $4H_2O$.* — *PbO, MnO_2, J_2O_7, $2H_2O$.* — *Al_2O_3, $4MnO_2$, $2J_2O_7$, $10H_2O$.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **9**. Heft 10. 5—9.) Lindenbaum.

Filip Olsson, *Über einige neue Beiträge zur Chemie des fünfwertigen Chroms.* Wird eine nach Weinland u. Fiederer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2093 [1907]) aus CrO_3 u. Eg.-HCl bereitete Lsg. von $CrOCl_3$ mit der Lsg. eines quartären organ. NH_4-Chlorids in mit HCl gesätt. Eg. versetzt, so bilden sich Salze vom Typus *RCl, $CrOCl_3$*. Gelb- bis rotbraune rhomb. Tafeln, wl. in Eg.-HCl, unzers. l. in konz. HCl, Eg., Acetophenon, Nitrobenzol, beständig in trockener, zersetzlich in feuchter Luft. Beispiele: R = $N(CH_3)_4$, $N(C_2H_5)_4$, $N(C_3H_7)_4$, $N(C_6H_5)(CH_3)_3$, $N(C_6H_5)(C_2H_5)_3$, $N(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)_2$, $N(C_6H_5)(CH_3)(C_2H_5)_2$, $N(C_{10}H_8CH_3)(CH_3)_3$, $N(C_{10}H_8CH_3)(C_2H_5)_3$, $N(C_6H_4CH_3)(CH_3)_3$, $N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_6H_5)$ — Eine Lsg. von $4CrO_3$, Cr_2O_3, hergestellt durch Lösen von frisch gefälltem $Cr(OH)_3$ in wss. CrO_3-Lsg. (vgl. Maus, Pogg. Ann. **9**. 117 [1827]), wird eingedampft bis zu einem Gehalt von 0,3—0,4 g pro ccm u. bei 0° einer Lsg. von KF (Überschuß) in 40%ig. HF zugesetzt. Sehr bald fällt ein Nd. von *KF, CrO_2F, H_2O* aus. Gelbes Pulver. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **9**. Heft 10. 10—12. Stockholm, Techn. Hochsch.) Li.

R. W. Moore, *Darstellung von metallischem Uran.* Es wurde sehr reines metall. Uran dargestellt. Zu dem Oxyd U_3O_8 ließ man tropfenweis bei einer Temp. von 500° S_2Cl_2 tropfen u. erhielt *UCl_4* als ein Prod., das nur wenig hygroskop. ist. Es wurde durch Sublimation im Cl-Strom gereinigt. Dieses sehr reine UCl_4 wurde durch Erhitzen mit metall. Na im Vakuum reduziert, das Prod. erst mit A., dann mit W. u. zuletzt mit 2%ig. Essigsäure ausgelaugt, wobei ein sehr schweres bräunliches Pulver zurückblieb, das 99,8% U enthielt. Das Einschmelzen geschah im Lichtbogen im Vakuum. Das kompakte Metall hatte ein eisenartiges Aussehen u. oxydierte ziemlich rasch; so färbte sich eine blanke Fläche innerhalb von 3 bis 4 Tagen an der Luft braun. Ferner war es in hohem Maße hämmerbar, so daß

sich ein Block von 5 mm Stärke kalt zu einem Blech von 0,4 mm auswalzen ließ. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 317—28. 1923. Schenectady N. Y.) Lüder.

Emile Mond und **Christian Heberlein**, *Untersuchungen über die vermutete Existenz von Kupfercarbonyl.* Weder aus den Verss. von Bertrand (C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 997; C. **1924**. I. 2608) noch aus eigenen können Vff. ein Anzeichen für die Existenz eines Kupfercarbonyls entnehmen. Die Metallisierung der Organismen, die zu dieser Annahme geführt hat, kann durch Adhäsion u. Sintern des CuO, das schon bei 400° beginnt u. durch die weitere, durch die Red. hervorgerufene Erhitzung gefördert wird, bedingt sein. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1222—23. London, The Mond Nickel Co.s Lab.) Spiegel.

F. A. H. Schreinemakers, **G. Berkhoff** und **K. Posthumus**, *Das System: $Cu(NO_3)_2$—$NH_4 \cdot NO_3$—H_2O.* Vff. veröffentlichen anläßlich der von Meyer (S. 299) über dieses System bei 30,5° gemachten Studien vorläufig folgende Ergebnisse. Die Isotherme von 40° — gewonnen nach der Rückstandmethode — hat folgende Zus.: $Cu(NO_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$, $Cu(NO_3)_2 + [NH_4 \cdot NO_3]_3$ u. NH_4NO_3. Nach bisher nicht veröffentlichten Verss. ist die Zus. der Isotherme bei 30° dieselbe. — Das Doppelsalz löst sich in W. unter Zers. u. Abspaltung von $NH_4 \cdot NO_3$. Die Salze $Cu(NO_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$ u. $NH_4 \cdot NO_3$ können nicht nebeneinander bestehen, beim Zusammengeben bildet sich stets das Doppelsalz, indem eines der beiden Salze als solches aus der Lsg. verschwindet. — Nach dilatometr. Beststt. könnte erst unterhalb von 27,0° das Doppelsalz auf der Isotherme nicht mehr vorhanden sein. Bei 30° ist der zum Doppelsalz gehörige Teil der Isotherme klein, doch konnten die beiden Endpunkte erkannt werden. Das Hydrat $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ von G. Meyer (l. c.) könnte vorhanden sein; läge dann der Schnittpunkt der zum Hydrat von $3H_2O$ bei 30,5° gehörenden Sättigungskurve mit der von den Vff. bei 30,0° gefundenen noch unterhalb des zum Doppelsalz gehörenden Teiles, so würde die gesätt. Lsg. der Salze $Cu(NO_3)_2 + 2^1/_2 H_2O$ u. Doppelsalz ein metastabiles Gleichgewicht darstellen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 508—11. Leiden.) Behrendt.

G. F. Taylor, *Eine Methode zum Ziehen metallischer Fäden und eine Betrachtung über deren Eigenschaften und Verwendung.* Vf. stellt außerordentlich feine Metallfäden mittels der Methode her, daß eine mit dem geschmolzenen Metall gefüllte Glasröhre in einen röhrenförmigen Ofen oder in die Querbohrung eines erhitzten Cu-Stabes gesetzt u. hindurchgezogen wird; es lassen sich Fäden von 10^{-5} cm u. noch kleineren Durchmessern so gewinnen. Das verwendete Glas oder Quarz muß bei Tempp. zwischen dem F. u. Kp. des betreffenden Metalls erweichen. Vf. hat nach dieser Art Fäden von *Pb*, *Sb*, *Bi*, *Au*, *Ag*, *Cu*, *Fe*, *Sn*, *Tl*, *Cd*, *Co*, *Ga*, u. *In* erzeugt; die Glashülle kann als isolierende Schicht bestehen bleiben oder mit HF entfernt werden. Die Fäden sind sehr biegsam u. besitzen eine größere Spannungselastizität als die gewöhnlichen Fäden; ihre Temp.-Koeffizienten unterscheiden sich von denen der massiven Metalle nur unwesentlich, sind aber konstanter. Derart hergestellte Fäden sind für Widerstandsthermometer, Thermoelemente, Galvanometeraufhängdrähte u. Haarkreuze für Teleskopobjektive verwendbar; Vf. schlägt noch weitere Verwendungsmöglichkeiten vor. Leitende Quarzfäden werden durch Ziehen einer Quarzröhre mit einer „Silberseele" verfertigt. (Physical Review [2] **23**. 655—60. Washington, Bureau of Plant Ind.) Frankenburger.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

Paul R. Heyl, *Gravitationsanisotropie in Krystallen.* Vf. bestimmt das Gewicht von großen anisotropen, nicht regulären Krystallen von etwa 1 kg, indem er sie in den verschiedenen Achsenrichtungen gegen die Erde aufhängt. Die Meßgenauigkeit betrug 1 : 10⁹. Außerhalb dieser Fehlergrenze wurden jedoch keine

Gewichtsunterschiede festgestellt. Eine Gravitationswrkg. war mithin bei anisotropen Krystallen nicht nachweisbar. (Journ. Franklin Inst. **197**. 691—92.) BECKER.

E. Schmid, *Bemerkungen über die plastische Deformation von Krystallen.* Für einen kreiszylindr. Ausgangskrystall, der wie z. B. Zinkeinkrystalle bei der Dehnung nur Translationen nach einer Schar von Gleitflächen erfährt, wird unter Voraussetzung konstanter Schubspannung (S) in der Gleitfläche während der Dehnung die Gleichung der Dehnungskurve des Krystalles 1. im Last-Dehnungsdiagramm, 2. im Effektivspannungs-Dehnungsdiagramm abgeleitet. Im ersten Falle sinkt die Last mit wachsender Dehnung u. nähert sich asymptot. dem konstanten S-Wert, im zweiten Falle hat die Effektivspannungskurve ein Minimum, wenn der Winkel zwischen Drahtachse u. Gleitrichtung 45° geworden ist. Hieraus wäre zu folgern, daß die Verfestigung polykrystalliner Prüfkörper während der Dehnung nicht durch die verschiedene Orientierung der einzelnen Körner zu erklären ist. Die beobachteten Dehnungskurven stimmen aber auch nicht annähernd mit den so berechneten überein, d. i. die Voraussetzung konstanter Gleitreibung ist unrichtig. Der Krystall erfährt vielmehr während der Dehnung eine erhebliche „innere Verfestigung", welche sich im Anstieg der Schubspannung äußert. (Ztschr. f. Physik **22**. 328—33. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) SCHIEBOLD.

N. L. Bowen, J. W. Greig und **E. G. Zies**, *Mullit, ein Aluminiumsilicat.* (Vgl. S. 296.) Ausgehend von der Tatsache, daß im System Al_2O_3 — SiO_2 nur eine Verbindung, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, vorkommt, die aber natürlich vorkommend noch nicht bekannt war, untersuchten Vff. systemat. Gesteine, die bis jetzt als $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (Sillimanit) angesprochen waren. Bei Unters. von angeblichen Sillimaniten von der Insel Mull stellten Vff. einwandfrei fest, daß es sich um $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ handelt. Vff. schlagen für das neue Mineral den Namen MULLIT vor. — Die opt. Eigenschaften künstlichen u. natürlichen Mullits werden bestimmt u. denen des Sillimanits ähnlich gefunden. Zusatz von Fe_2O_3 u. TiO_2 zu künstlichem Mullit verschieben die opt. Daten in dem Sinne, daß Mullit vom Sillimanit nicht zu unterscheiden ist. Exakte chem. Analyse lassen Mullit u. Sillimanit als verschieden erkennen. Durch Behandeln mit HF, H_2SO_4 u. HCl wurde der natürlich vorkommende Mullit als zartes lila Pulver bis auf geringe Verunreinigungen an Fe_2O_3 u. TiO_2 analysenrein erhalten. (Journ. Washington Acad. of Sciences **14**. 183—91. Washington, Carnegie Inst.) GOTTFRIED.

George A. Thiel, *Die Fällung des Mangans aus meteorischen Lösungen.* Zur Aufklärung der Entstehung der Manganerzlagerstätten werden Verss. zur Fällung des Mn aus Lsgg. von $MnCO_3$ u. $MnSO_4$ mit den verschiedensten Mineralien angestellt. Letztere bleiben in Pulverform 6 Monate in den Lsgg. Die größte Wirksamkeit auf Mn-Lsgg. zeigt das $MgCO_3$. Die Carbonate von Fe u. Ca wirken nur auf Carbonatlsgg., sind aber ohne Einfluß auf Sulfatlsgg., die organ. Säuren (aus Torf) enthalten. Eisenhaltiger Quarz wirkt schwächer als die graugrünen Carbonatschiefer, in denen das Carbonat des Ca einen geringeren Einfluß als die des Fe u. Mg ausübt. Die Silicate von Mg u. Fe sind unwirksam. Über die Reihenfolge der ausfällenden Mineralen vgl. Tabellen in der Originalarbeit. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] **7**. 457—72. Minneapolis, Univ.) ENSZLIN.

D. Organische Chemie.

E. H. L. Meyer, *Dielektrizitätskonstante und chemische Konstitution bei organischen Flüssigkeiten.* Zur Erklärung der Verschiedenheit der DE. organ. Fll. aus Zusammenhängen zwischen dipolarem Charakter der Fll. u. deren chem. Konst. nimmt der Vf. zwei Gruppen von „polaren C-Atomen" an: 1. solche C-Atome, bei denen von den vier Valenzen mindestens zwei mit verschiedenen Atomen außer

Kohlenstoff abgesätt. sind; 2. solche C-Atome, bei denen ein ein- oder mehrwertiger elektronegativer, anorgan. Substituent an ein C-Atom gebunden ist, dessen übrige Valenzen sich nur am Kohlenstoff betätigen. Dann gilt der Satz, daß alle organ. Fll. mit solchen polaren C-Atomen Dipolfll. sind. Solche Dipolfll. zeigen einen verhältnismäßig großen Absolutwert der DE. u. eine starke Temp.-Abhängigkeit derselben. Sind zwei oder mehrere polare C-Atome im Mol. enthalten, dann findet eine gegenseitige Beeinflussung der einzelnen polaren Gruppen statt, so daß dann der Absolutwert u. die Temp.-Abhängigkeit der DE. einen Mittelwert mehrerer Einwirkungen darstellt. Als Beispiele sind angeführt *Hexan*, *Bzl.*, CCl_4, $C(NO_2)_4$, *Methylbromid*, *Brombenzol*, $CHCl_3$, *A.*, *tertiärer Butylalkohol*, *Nitromethan*, *Nitroäthan*, *Nitrobenzol*. (Ztschr. f. Physik **24**. 148—52. Freiburg i. B., Univ.) Becker.

R. R. Read und **Frederic Prisley**, *Tertiär-Butylalkohol*. Vff. beschreiben eine Methode zur Darst. von *tert.-Butylalkohol*, die darin besteht, daß Isobutylalkohol durch Al_2O_3 bei 500—520° dehydriert u. an das gebildete Isobutylen wieder W. angelagert wird. — Die Dämpfe von *Isobutylalkohol* (Kp. 106—108°) leitet man über mit einer Paste von Al_2O_3 bedeckte Bimssteinstücke in einem eisernen Rohr. W. u. unveränderten A. entfernt man aus dem entstehenden Gas durch Einschalten eines wassergekühlten Kondensatorgefäßes u. eines $CaCl_2$-Turms. Das Gas wird dann durch ein 7 m langes Cu-Rohr, das in einer Eis-NaCl-Mischung liegt, u. schließlich durch 3 gekühlte Absorptionsflaschen, die z. T. mit gereinigtem Leuchtpetroleum gefüllt sind, geleitet. Wenn das Vol. der Fl. sich um die Hälfte vermehrt hat, wird sie erneuert. Zu der Butylenlsg. gibt man das gleiche Vol. k. 50%ig. H_2SO_4 u. rührt die Mischung während einiger Stdn. kräftig, während man die Temp. langsam auf Zimmertemp. steigen läßt. Nach dem Abtrennen neutralisiert man die Säure, indem man sie langsam zu einer gut gekühlten, stark gerührten, konz. Lsg. von NaOH hinzufügt. Man dest. den *tert.-Butylalkohol* mit Dampf ab u. salzt ihn mit K_2CO_3 aus. Kp. 81—83°; E. oberhalb 16°. Ausbeute 40%. — Anstatt des eisernen Rohres verwandten Vff. später ein von den beiden Enden verjüngtes Glasrohr (3,5 × 90 cm). Bei einer Temp. von 450—475° konnten in 2 Stdn. 1000 g Isobutylalkohol verarbeitet werden. — Der KW-stoff wurde auch in einem kupfernen Kondensator — einem Kupferkessel 25 × 16 cm, um den das Kupferrohr gewunden war —, verdichtet. Bei der Verarbeitung von 1000 g Isobutylalkohol in 2 Stdn. gibt man 2600 g 50%ig. H_2SO_4 in den Kupferkessel, der vollständig in Eis + NaCl-Mischung bedeckt ist. — Man läßt dann unter starkem Rühren im Laufe von 6 Stdn. die Temp. auf — 10° steigen. Ausbeute 550—580° tert.-Butylalkohol vom E. über 15°. — Der zurückbleibende KW-stoff (25—250 g) bestand fast ganz aus *2,3 Butylen*. *2,3-Dibrombutan*, F. 158—162°. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1512—15. Burlington [Vermont].) Sonn.

Leonard H. Cretcher und **W. H. Pittenger**, *Alkyläther des Äthylenglykols*. Vff. stellen *Alkyläther* des *Äthylenglykols* dar, indem sie auf *Äthylenoxyd* (A) oder *Äthylenchlorhydrin* (B) Natriumalkoholate einwirken lassen. (A) Man leitet 1,1 Mol. Äthylenoxyd in eine Lsg. des Alkoholats im betreffenden Alkohol mit einer solchen Geschwindigkeit ein, daß die Temp. sich zwischen 35—40° hält. Nach 2-std. Stehen gießt man in W. u. äthert aus. (B) Zu der Alkoholatlsg. gibt man allmählich 1,1 Mol. wasserfreies Äthylenchlorhydrin. Nach ½ Stde. erhitzt man die Mischung auf dem Wasserbad bis zur neutralen Rk. — *Glykolmonomethyläther*, $Kp._{748}$ 124,5°; Ausbeute: (A) 26, (B) 35%. — *Glykolmonoäthyläther*, $Kp._{748}$ 134,8°; (A) 50, (B) 60%. — *Glykolmonoisopropyläther*, $C_5H_{12}O_2$. $Kp._{748}$ 144°; D. 0,9115; (A) 31, (B) 25%. — *Glykolmonopropyläther*, $Kp._{748}$ 150°; D. 0,9141; (A) 50, (B) 40%. — *Glykolmonoisobutyläther*, $C_6H_{14}O_2$. $Kp._{748}$ 158,8°; D. 0,8950; (A) 42, (B) 36%. — *Glykolmonobutyläther*. $Kp._{748}$ 170,6°; D. 0,9011; (A) 40, (B) 36%. — *Glykolmono-*

amyläther, $C_7H_{16}O_2$. Kp.$_{745}$ 181°; D. 0,8926; (A) 42, (B) 30%. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1503—4. Pittsburgh [Penns.].) Sonn.

Anton Kailan und **Roman Obogi**, *Über die Veresterungsgeschwindigkeit der n-Buttersäure in Glycerin.* Die Veresterungsgeschwindigkeit der *n-Buttersäure* mit Chlorwasserstoffsäure in absol. wie auch bis zu $1^1/_3$ Mol. wss. Glycerin ist analog der Esterbildung der Benzoesäure in Glycerin (Kailan, Rec. trav. chim. Pays-Bas **41**. 592; C. **1924**. I. 292) der Gesamtsäurekonz. proportional. Die Gleichung $K = c : (0{,}6072 + 0{,}5811\ w + 0{,}07528\ w^{3/2})$ gibt die Abhängigkeit vom Wassergehalt w u. der HCl-Konz. c des Glycerins bei 25° wieder. Der Vergleich der Veresterung mit äthylalkoh. HCl (Goldschmidt u. Udby, Ztschr. f. physik. Ch **60**. 728; C. **1908**. I. 116) ergibt, daß die verzögernde Wrkg. des W. viel geringer als in A. ist. Bei einem Wassergehalt von 0,03 Mol. pro Liter u. $^1/_6$ Mol. n. HCl ist die Veresterungsgeschwindigkeit in A. fast 4mal so groß als in Glycerin; bei einem Wassergehalt von etwa $1^1/_3$ Mol. sind sie ungefähr gleich groß. — Die Veresterungsgeschwindigkeit ohne Katalysator in absol. u. bis zu 2 Mol. wss. Glycerin bei 183° ist proportional der $^3/_2$fachen Potenz der jeweilig vorhandenen Säuremenge; dies spricht für eine Wasserstoffionenkatalyse. Zusatz von W. hat hier bis $1^1/_3$ Mol. keinen Einfluß, während es dann bis 2 Mol. eine schwach beschleunigende Wrkg. ausübt. — Das Verhältnis der Dissoziationskonstanten der Benzoesäure zur Buttersäure in Glycerin bei 183° errechnet sich zu 138, in A. bei 25° zu 4,4. — Auch die Selbstveresterung der *Benzoesäure* in Glycerin dürfte nicht, wie seinerzeit vermutet wurde (s. o.), nach der Gleichung für bimolekulare, sondern nach der für sesquimolekulare Rkk. erfolgen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**. 512 bis 525. Wien, Univ.) Behrendt.

L. Meunier und **E. Desparmet**, *Über eine neue Darstellungsmethode für Acetylenkohlenwasserstoffe, ihre Natriumverbindungen und die entsprechenden Acetylencarbonsäuren.* I. Ausgehend von der Tatsache, daß Äthylenbromid von $NaNH_2$ in Acetylen übergeführt wird, haben Vff. diese Rk. auf *aliphat. Aldehyd-* u. *Ketonchloride* übertragen In ein auf 170° erhitztes Gemisch von 250 g feingepulvertem $NaNH_2$ u. 500 g Vaselin- oder Mineralöl läßt man 250 g des Chlorids eintropfen (Rührer, Kühler, Thermometer). Äußeres Erhitzen ist zunächst nicht nötig, später darf die Temp. 200° erreichen. Nach 4—5 Stdn. wird mit W. zers. u. mit Dampf dest. Wenn es nicht auf größte Reinheit ankommt, kann das Destillat, das mit wenig Ausgangsmaterial verunreinigt ist, ohne weiteres getrocknet werden. Die Methode liefert nur die entsprechenden *echten Acetylene* in Ausbeuten von 50 bis 80%, während trockenes KOH (an Stelle von $NaNH_2$) bekanntlich zu einem Gemisch von echten mit bisubstituierten Acetylenen u. Allenen führt. Beispiele: *n-Heptin*, Kp. 106°. Aus Önanthylidenchlorid. — *Heptylacetylen* (*n.-Nonin*), Kp. 157—160°. Aus Methylheptylketon. — *Nonylacetylen* (*n.-Undecin*), Kp. 198 bis 200°. Aus Methylnonylketon. — Auf Grund dieser Befunde konnten Vff. weiter feststellen, daß bisubstituierte Acetylene u. Allene bei Tempp., die in der Nähe der Kpp. der KW-stoffe liegen, von $NaNH_2$ quantitativ in die Na-Verbb. der isomeren Acetylene umgewandelt werden. Beispiel: Das Gemisch von KW-stoffen aus der Einw. von KOH auf Methylheptylketonchlorid. — Eine verbesserte Darst. der Na-Acetylene besteht darin, daß man die KW-stoffe unverd. in einem Guß mit der berechneten Menge gepulverten $NaNH_2$ zusammenbringt. — *Acetylencarbonsäuren*, die bisher aus den Na-Verbb. u. CO_2 in Ä. dargestellt wurden, werden vorteilhafter ohne Verdünnungsmittel gewonnen, indem man durch die mit etwas $NaNH_2$ vermischten Na-Acetylene unter Rühren mehrere Stdn. einen ziemlich lebhaften Strom von trockenem CO_2 leitet u. dafür sorgt, daß keine lokale Überhitzung eintritt. Die sehr feinpulverige M. wird in W. gel., ausgeäthert, mit H_2SO_4 zers., die Säure in Ä. aufgenommen u. schließlich verestert. Beispiele: *Heptin-*

carbonsäuremethylester, Kp.$_4$ 87—88°. *Heptylpropiolsäuremethylester*, Kp.$_4$ 115—117°. *Nonylpropiolsäuremethylester*, Kp.$_4$ 148—158°. Die Ester sind wegen ihres Wohlgeruchs vielleicht techn. verwertbar. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 481—84.) Lindenbaum.

George B. Ray, *Die Oxydation von Natriumlactat durch H_2O_2*. Mittels eines dem von Osterhout angegebenen ähnlichen App. kann die CO_2-Produktion aus Na-Lactat bei Einw. von H_2O_2 verfolgt werden. Danach handelt es sich um einen autokatalyt. Vorgang, da während der einzelnen Stadien des Prozesses eine steigende Peroxydmenge festgestellt werden kann, wohl infolge B. eines Peroxyds bei der Oxydation des intermediär gebildeten Acetaldehyds. In N-Atmosphäre findet sich dieser Anstieg nicht. Das Endprod. der H_2O_2-Wrkg. allein ist Acetaldehyd. Wird $FeCl_3$-Lsg. zum H_2O_2 vor dessen Zusatz zum Lactat gefügt, so steigt die CO_2-Menge an; wird $FeCl_3$ zum Lactat vor dem Zusatz des H_2O_2 gegeben, so wird die CO_2-Produktion gehemmt. (Journ. Gen. Physiol. **6**. 509—23. Boston, Harvard-School.) Wolff.

George B. Ray, *Die Wirkung von Cystin und Glykokoll auf die Oxydation von Natriumlactat durch H_2O_2*. Cystin steigert die CO_2-B. aus Na-Lactat (vgl. vorst. Ref.), zum größeren Teil durch Ggw. der SH-Gruppe, zum kleineren auch durch die der NH_2-Gruppe, wie aus der Wrkg. von Glykokoll hervorgeht. Die Wrkg. des H_2O_2 ist eine Dehydrogenisation, die Wrkg. des Cystins ist dem „Atmungskörper" von Meyerhof vergleichbar. (Journ. Gen. Physiol. **6**. 525—29.) Wolff.

Alfred Benrath und **Eduard Hertel**, *Über die Photochlorierung aliphatischer Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff*. Vff. stellen fest, daß *Tetrachlorkohlenstoff* im Quarzlampenlicht Chlor abspaltet. Da die Mengen aber innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegen, ist CCl_4 als Lösungsm. für Photochlorierungen geeignet. Der Chlorverbrauch wurde mit dem Autenrieth-Königsbergerschen Colorimeter verfolgt. Belichtet man eine Lsg. von Chlor u. der betreffenden Verb. in CCl_4, so bilden *Essigsäure*, *Acetylchlorid*, *Isobuttersäure* in der Hauptsache Monosubstitutionsprodd., *Propionsäure*, *n-Buttersäure*, *Malonsäuredimethylester*, *Essigsäureanhydrid* u. *Äther* Disubstitutionsprodd. Im zweiten Fall verläuft die Rk. deutlich stufenweise. Die Chlorierung verläuft manchmal proportional der Zeit, manchmal proportional ihrem Logarithmus. Bei *Chloroform* werden nur ca. 70% der für die Rk. $CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl$ nötigen Chlormenge verbraucht. *Symm. Tetrachloräthan* wurde von Chlor nicht angegriffen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**. 30—40. Bonn, Univ.) Leszynski.

Harold Roberts Stevens und **Fred Wilbert Ward**, *Tautomerie der Mesoxalsäure- und Brenztraubensäurephenylhydrazone. Beweis für die Hydrazonstruktur der Tautomeren*. Die Frage nach der Struktur der sogenannten Phenylhydrazone der Mesoxal- u. Brenztraubensäure sollte durch spektroskop. Vergleich mit den Phenylmethylhydrazonen u. einem echten Azokörper (Benzolazoäthan, Azobenzol, Benzolazobenzol) geklärt werden. Wegen gewisser Abweichungen in den Spektren der Phenylhydrazone u. der Phenylmethylhydrazone wurden auch noch die entsprechenden Derivv. des Acetaldehyds u. Benzaldehyds herangezogen. Das Hauptergebnis ist, daß der tautomere Typus wesentlich mit dem Hydrazontypus übereinstimmt u. die charakterist. Eigenschaften der Azokurven vermissen läßt, also die Phenylhydrazone der Mesoxalsäure u. Brenztraubensäure diesen Namen mit Recht führen. — *Mesoxalsäurephenylmethylhydrazon*, $C_{10}H_{12}O_2N_4$, blaßgelbe Krystalle (aus A.), F. 229°. — *Brenztraubensäurephenylmethylhydrazon*, F. 80° (E. Fischer gibt 76—78°). — *Acetaldehydphenylmethylhydrazon*, $C_9H_{12}N_2$, farbloses Öl von eigentümlichem Geruch, Kp.$_{15}$ 136°.

Nachschrift von **Harold Roberts Stevens**. Einw. von $C_6H_5NH \cdot NH_2$ auf *Bromäthyl-* oder *Brommethylmalonester* u. folgende Behandlung mit NH_3 nach Oxy-

dation mit HgO oder ohne solche gab in mehreren Fällen 25% *Mesoxalamidphenylhydrazon*. Zur Aufklärung dieser Rk. wurde die Einw. von $C_6H_5NH \cdot NH_2$ auf *Äthylidenmalonester* untersucht. Bei Vermischen beider wird Wärme frei, ohne daß sich feste Substanz bildet. Die Lsg. in 20%ig. HCl, durch Ä. von Öl befreit, schied Krystalle ab, die nach Umkrystallisieren aus 5%ig. HCl F. 130° u. ungefähr die Zus. des Additionsprod. $NHC_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$, HCl hatten u. mit W. ein Öl, wahrscheinlich die freie Base (vgl. Blank, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 145) abschieden. — Neu dargestellt wurden die s. *Trichlorphenylhydrazone* von *Mesoxalsäureäthylester*, F. 75° u. von *Mesoxalsäure*, F. 170°, ferner *Brommethylmalonamid*, $C(CH_3)Br(CONH_2)_2$, F. 172°, u. *Bromäthylmalonamid*, $C(C_2H_5)Br(CONH_2)_2$, F. 161,5°, diese durch Verdunsten einer Lsg. der Alkylmalonamide mit der berechneten Menge Br in w. Eg. im Vakuum über NaOH oder durch allmählichen Zusatz von überschüssigem Br zu der w. wss. Lsg. des Alkylamids. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1324—29. Cambridge, Univ.) Spiegel.

J. Groot, *Über das Verhalten von Zuckerarten in verdünnt alkalischer Lösung.* I. Mitteilung: *Die Ursache der Glucoseumlagerung in verdünnter Kaliumhydroxydlösung.* In verd. KOH (0,05—1-n) verläuft die Mutarotation rascher u. führt zu einem niedrigeren Gleichgewichtswert als in W. Der jeweilige Drehungsunterschied Δ gegenüber W. nimmt für verschiedene Glucosekonzz. mit steigender [KOH] zu u. erreicht von einer bestimmten [KOH] an einen konstanten Wert. Der Grenzwert, den Δ erreicht, ist der in der Fl. vorhandenen Glucosemenge ungefähr proportional. Er beträgt $^2/_9$ der Drehung der Glucose in W. Die Geschwindigkeit der Drehungsabnahme steigt mit wachsendem Δ bis zu einem Grenzwert, der bei derjenigen [KOH] erreicht wird, bei der Δ ebenfalls das Maximum aufweist. Das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lsg. ändert sich während der ersten Periode der Mutarotation in Ggw. von KOH nicht wesentlich. Die Ursache der Drehungsverschiebung dürfte daher in der Umlagerung der Glucose zu *Fructose* u. *Mannose* zu suchen sein. — Dehnt man die Verss. dagegen so lange aus, bis die Drehung negativ geworden ist, so wird die Reduktionskraft der Lsg. beträchtlich geringer und es tritt eine von Preßhefe unvergärbare Zuckerart auf, die augenscheinlich die Abnahme des Reduktionsvermögens verursucht. — Geschwindigkeitsmessungen der Mutarotation in verd. KOH ergaben, daß jene Umlagerung dem Gesetz der monomolekularen Rk. folgt. Die maximale Geschwindigkeit tritt immer dann ein, wenn Glucose u. KOH im monomolekularem Verhältnis aufeinander einwirken können, unabhängig von den Konzz. der beiden Komponenten. — Diese Ergebnisse widersprechen der Ansicht, daß die OH'-Ionen die Umlagerung verursachen. Vielmehr nimmt Vf. an, daß primär KOH unter Ringöffnung angelagert wird u. daß die Unbeständigkeit die K-Glucosate in W. die Ursache der Umlagerungsrk. ist. (Biochem. Ztschr. **146**. 72—90. Delft, Techn. Hochschule.) Ohle.

J. A. Kucharenko, *Zur Krystallisation der Saccharose.* In Fortsetzung seiner früheren Unterss. (Zentralblatt f. Zuckerind. **31**. 1001; C. **1924**. I. 165) hat Vf. die Bedingungen der B. der Saccharosekrystalle untersucht. Man nahm an, daß die Krystalle entweder spontan entstanden oder daß ihre B. durch von außen in die Lsg. gelangte Anregekrystalle hervorgerufen wurde. Die Tatsache, daß, wenn der Zutritt krystallin. Anreger ausgeschlossen ist, für eine Reihe von Verbb., auch von *Saccharose* selbst, nicht krystallisierende übersätt. Lsgg. erhalten wurden, läßt die Möglichkeit der spontanen Entstehung der Krystalle zweifelhaft erscheinen. (Wistnik Zukrowoi Promyslowosti **1923**. I. 72; Zentralblatt f. Zuckerind. **32**. 735—36. Kiew.) Rühle.

James Craik, *Der Mechanismus der Oxydation typischer Kohlenhydrate mit Wasserstoffperoxyd und unterchloriger Säure.* Gegenüber H_2O_2 sind *Rohrzucker*, *Maltose* u. *Lactose* bei gewöhnl. Temp. durchaus beständig, in Ggw. von $FeSO_4$

werden sie dagegen schnell angegriffen. Beim *Rohrzucker* werden zunächst die CH_2OH-Gruppen oxydiert, u. die so entstehenden Säuren bewirken die Hydrolyse der Disaccharidbindung. Es entstehen H·COOH u. Eg in großer Menge, aber keine Gluconsäure. Dagegen wird die B. von *Lävulinsäure* wahrscheinlich gemacht. Trotzdem der Fructoserest im Rohrzucker die Struktur eines γ-Zuckers hat, bildet er bei der Oxydation keine neutralen Prodd. wie γ-Methylglucosid. Maltose u. Lactose werden zuerst an der reduzierenden Gruppe angegriffen unter B. von *Maltobionsäure* bezw. *Lactobionsäure*. Verd. *HOCl* wirkt auf die genannten Disaccharide nur langsam ein, und zwar resultieren dabei keine Prodd. saurer Natur. Die aus dem Reduktionsvermögen des Reaktionsguts berechneten Drehungswerte stimmen mit den beobachteten nicht überein. Vf. nimmt die primäre B. eines *Additionsprod.* der HOCl an den Zucker an. — *β-Glucosan* wird von H_2O_2 allein nicht verändert, dagegen rasch in Ggw. von $FeSO_4$, wobei neben flüchtigen u. nichtflüchtigen Säuren beträchtliche Mengen *Glucose* entstehen. Von HOCl wird es ebenfalls teilweise in Glucose verwandelt, ohne daß jedoch saure Prodd. auftreten. Nur bei Anwendung von 1 Atom aktiven O auf 1 Mol Glucosan konnte kein reduzierender Zucker festgestellt werden. $[\alpha]_D$ sank in diesem Falle während der Oxydation von $-68,6^0$ auf $-55,2^0$, erreichte aber schließlich wieder den Ausgangswert. Vergleicht man damit das Verh. des β-Glucosans bei der Oxydation mit Ag_2O in CH_3OH, wobei sehr viel Säuren gebildet werden, so wird auch in diesem Falle die Annahme nahegelegt, daß HOCl zunächst mit β-Glucosan unter Aufsprengung des 7-Ringes zusammentritt u. dann erst die Oxydation einsetzt. — Ähnlich wie β-Glucosan verhält sich die *Stärke* gegen HOCl; sie zerfällt zu 80 bis 90% in eine Mischung von *l-Dextrinen*, *Maltose* u. *Glucose*. Ganz anders reagiert *Cellulose* mit HOCl. Bisher konnten nur *Oxycellulose* u. *Oxalsäure* als Reaktionsprodd. nachgewiesen werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. **43**. T. 171—77. St. Andrews, Univ.) Ohle.

Henry Bassett und **Alexander Steven Corbet**, *Die Hydrolyse von Kaliumferricyanid und Kaliumkobalticyanid durch Schwefelsäure.* Es wurde festgestellt, daß entgegen der bisherigen Annahme bei der Spaltung des K-Ferricyanids mit Überschuß von konz. H_2SO_4 auch *$FeSO_4$* u. *CO_2* gebildet werden. Bei 80%ig. H_2SO_4 verläuft die Rk. nach der Gleichung:

$$2K_3Fe(CN)_6 + 11H_2SO_4 + 13H_2O = 3K_2SO_4 + 6(NH_4)_2SO_4 + 2FeSO_4 + 11CO + CO_2,$$

mit mehr verd. nähert sie sich mehr u. mehr der Gleichung:

$$2K_3Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 12HCN.$$

Beim K-Kobalticyanid folgt die Zers. durch konz. H_2SO_4 der analogen Gleichung wie bei jenem unter gleichen Umständen. Mit mehr verd. Säure entsteht auch hier HCN, aber die Spaltung ist hier infolge der größeren Beständigkeit des $Co(CN)_3$ langsam, u. erst bei langem Kochen unter Rückfluß entspricht die Ausbeute an HCN der Gleichung:

$$2K_3Co(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 2H_2O = 3K_2SO_4 + 2CoSO_4 + (NH_4)HSO_4 + 11HCN + CO_2.$$

Als Zwischenprod. wurde eine weiße Komplexverb. annähernd von der Zus. eines *Kaliumaquopentacyanokobaltiats*, $3K_3Co(CN)_6$, $K_2[Co(CN)_5 \cdot H_2O]$, erhalten, ähnlich der entsprechenden Fe-Verb. von Briggs (Journ. Chem. Soc. London **117**. 1026; C. **1921**. I. 75), u. ein ähnliches Prod. entstand auch durch Br aus dem K-Kobalticyanid unter den von Briggs für das K-Ferricyanid gewählten Bedingungen. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1358—66. Reading, Univ. Coll.) Spiegel.

Y. Venkataramaiah und **Bh. S. V. Raghava Rao**, *Studien über Phototropie. I. Quecksilberverbindungen.* (Vorläufige Mitteilung nach Nature, vgl. C. **1923**. III. 299.) Nachzutragen ist: Die Umwandlungstemp. von *Hg(HS)(CNS)* liegt bei 110° u. es wird bei 130—140° in *HgS* u. *HCNS* zersetzt. Gibt mit J eine neue orange-

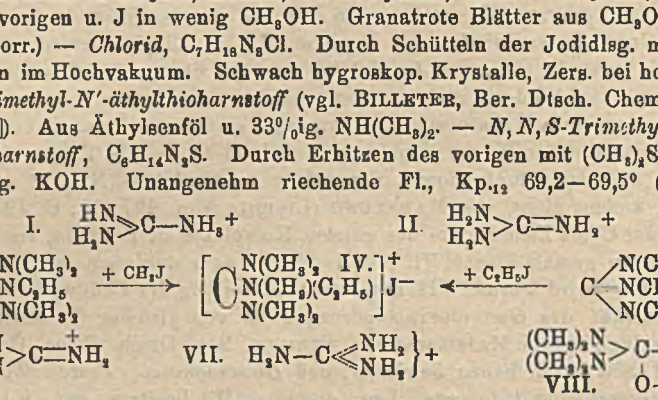
gelbe phototrope Verb. (Journ. Science Assoc., Maharajah's Coll., Vizianagaram 1. 41—44. 1923. Vicianagaram; Sep.) BEHRENDT.

Hans Lecher und Fritz Graf, *Peralkyliertes Guanidin.* II. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1326; C. 1923. III. 548.) Von den bisher als gleichberechtigt nebeneinander benutzten Formulierungen I. u. II. für das *Guanidoniumion* scheidet nach den Unterss. der Vff. I. aus. Denn aus III. u. CH_3J einerseits, V. u. C_2H_5J andererseits entsteht dasselbe *Jodid* IV., d. h. in beiden Fällen addiert sich das Alkyljodid an den Imid- u. nicht an den Amid-N. Da ferner Anlagerung von HJ u. RJ an eine Anhydrobase analoge Vorgänge sind, so tritt auch bei der B. der *Guanidoniumsalze* der H der Säure an den Imid-N. — Als Träger der positiven Ladung in den Guanidoniumionen, für welche das Skelett $[C(NH_2)_3]^+$ nunmehr bewiesen ist, kommt nicht, wie MADELUNG (LIEBIGS Ann. 427. 35; C. 1922. III. 94) annimmt, der C als Zentralatom des ganzen Komplexes in Betracht, sondern der N, am einfachsten gemäß Formel VI. (der Imid-N Träger der gesamten Ladung). Als gleichberechtigt wird Formel VII. hingestellt (Verteilung der Ladung auf 2 N-Atome). — Die Basizität des *Guanidoniumhydroxyds* ist von gleicher Größenordnung wie die der Ätzalkalien (vgl. MARCKWALD u. STRUVE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 457; C. 1922. I. 806.) Vff. haben bewiesen, daß *Guanidonium-*, *Pentamethyl-* u. *Hexamethylguanidoniumjodid* in wss. Lsg. dieselbe [H'] besitzen wie KJ, d. h. in reinstem W. absolut neutral regieren würden. Mit gleichviel Methylrot, Neutralrot oder Phenolphthalein war der Farbton bei sämtlichen Lsgg. ($^1/_{10}$-n.) ident., u. durch 1 Tropfen $^1/_{10}$-n. Säure bezw. Lauge trat Farbumschlag ein. *Pentamethylguanidoniumhydroxyd* fällt aus Metallsalzlsgg. die Hydroxyde aus, die sich meist im Überschuß des Reagens lösen. Die Hexamethylverbb. haben den positivsten Charakter.

Das *Hexamethylguanidoniumhydroxyd* konnte nicht isoliert werden. Seine Lsgg. sind jedoch vom Jodid aus leicht erhältlich. Die übliche Methode mittels Ag_2O ist wegen teilweiser Oxydation nicht zu empfehlen. Man kann das Jodid mit AgCl in das Chlorid überführen u. dieses mit C_2H_5ONa umsetzen. Die reinste Lsg. wird erhalten, wenn das Jodid in wss. Lsg. mit Tl_2SO_4 in das Sulfat verwandelt u. das Filtrat vom TlJ mit $Ba(OH)_2$ versetzt wird. Verd. Lsgg. ($^1/_{10}$- bis $^1/_8$-n.) sind bei Zimmertemp. sehr beständig, selbst nach mehreren Monaten ist der Titer nur wenig zurückgegangen. Auch nach 3 Min. langem lebhaften Aufkochen ist der Titer unverändert, ein Beweis, daß noch kein Zerfall in den neutralen *Tetramethylharnstoff* u. das flüchtige *Dimethylamin* eingetreten ist. Selbst nach 5-stdg. Erhitzen im Rohr auf 150° werden erst ca. 65% des berechneten Tetramethylharnstoffs erhalten. Ziemlich vollständig ist der Zerfall, wenn das Jodid mit n. NaOH über 3 Stdn. gekocht wird, noch leichter u. vollständiger, wenn eine Lsg. der Base bei möglichst tiefer Temp. im Vakuum unter Ausschluß von CO_2 eingedampft wird. Vff. nehmen an, daß die Hexamethylguanidoniumionen u. die OH' bei hoher Konz. u. Temp. zu der *C-Pseudobase* VIII. zusammentreten, deren Zerfall in obige Spaltstücke verständlich ist. — Guanidoniumbasen können demnach in 2 Richtungen zerfallen: 1. In H_2O u. ein Guanidin, wenn sich am N noch wenigstens 1 H-Atom befindet. 2. In einen Harnstoff u. ein Amin, typ. für die hexaalkylierten Basen, aber auch bei den anderen eintretend (Spaltung des Guanidins in Harnstoff u. NH_3 u. ähnliche Beispiele.) — Für das Guanidin selbst ist die bewährte Formel beizubehalten. Die Formeln von KRALL (Journ. Chem. Soc. London 107. 1396; C. 1915. II. 1288), welche die Base als „inneres Salz" darstellen, sind zu verwerfen, da sich aus ihnen ein Guanidoniumion der widerlegten Formulierung I. herleiten würde. Auch als „Zwitterion" kann Guanidin bei der starken Basizität des Guanidoniumhydroxyds unmöglich aufgefaßt werden.

Guanidoniumjodid, CH_5N_3J. Durch Eindampfen des Carbonats mit HJ. Kry-

stallpulver aus A. + Ä., ll. — Ein Trijodid konnte nicht erhalten werden. — *Pentamethylguanidoniumjodid*, $C_8H_{16}N_3J$. Analog aus V. (vgl. I. Mitt; Ausbeute an diesem nicht 35, sondern ca. 70%). Hygroskop. Krystalle. — *Hexamethylguanidoniumjodid* (I. Mitt.), sll. auch in CH_3OH, Aceton, wl. in Pyridin, Chlf. — *Trijodid*, $C_7H_{18}N_3J_3$. Aus dem vorigen u. J in wenig CH_3OH. Granatrote Blätter aus CH_3OH, F. 118 bis 120° (korr.) — *Chlorid*, $C_7H_{18}N_3Cl$. Durch Schütteln der Jodidlsg. mit AgCl u. Eindampfen im Hochvakuum. Schwach hygroskop. Krystalle, Zers. bei hoher Temp. — *N,N-Dimethyl-N'-äthylthioharnstoff* (vgl. BILLETER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1686 [1893]). Aus Äthylsenföl u. 33%ig. $NH(CH_3)_2$. — *N,N,S-Trimethyl-N'-äthylpseudothioharnstoff*, $C_6H_{14}N_2S$. Durch Erhitzen des vorigen mit $(CH_3)_2SO_4$, Fällen mit 50%ig. KOH. Unangenehm riechende Fl., Kp.$_{12}$ 69,2—69,5° (korr.). —

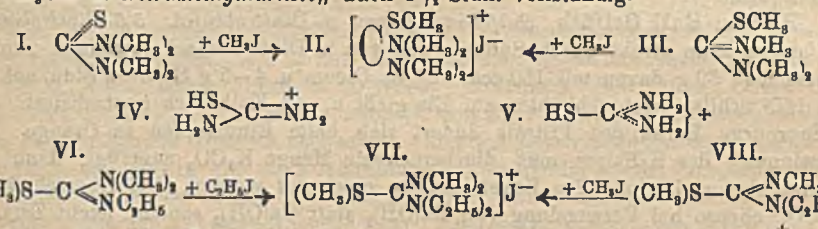


N,N,N',N'-Tetramethyl-N''-äthylguanidin, $C_7H_{17}N_3$ (III.). Aus dem vorigen mit $NH(CH_3)_2$ u. $HgCl_2$ (vgl. I. Mitt.). Kp.$_{11}$ 55,5° (korr.), sonst wie V. — *Pentamethyläthylguanidoniumjodid*, $C_8H_{20}N_3J$ (IV.). 1. Aus V. u. C_2H_5J, 2. aus III. u. CH_3J in Ä. Krystalle aus A. + Ä., ll. außer in Bzl., Ä., CCl_4. — *Trijodid*, $C_8H_{20}N_3J_3$. Aus IV. u. J in wenig CH_3OH. Dunkle Krystalle, F. 57—58,5° (korr.). (LIEBIGS Ann. **438**. 154—69.) LINDENBAUM.

Hans Lecher und **Claus Heuck**, *Über die Konstitution des Thioharnstoffs und der Thiuroniumsalze.* Für die Salze des *Harnstoffs* u. *Thioharnstoffs* werden die Bezeichnungen *Uronium-* u. *Thiuroniumsalze* eingeführt. — Zur Feststellung der Konst. der *Thiuroniumionen* wurden die schon von DELÉPINE (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 988 [1910]) flüchtig beschriebenen CH_3J-Additionsprodd. des *Tetramethylthioharnstoffs* (I.) u. *-pseudothioharnstoffs* (III.) erneut untersucht. Schon DELÉPINE hatte festgestellt, daß bei I. das CH_3 an den S tritt. Tatsächlich sind beide Additionsprodd. ident., was sich mittels der mit Thallopikrat erhältlichen *Pikrate* beweisen ließ. Das *Jodid* besitzt also Formel II., woraus folgt, daß das CH_3 des CH_3J — u. analog der H bei der Salzbildung mit HJ — an den S der Thioharnstoffe u. an die Imidgruppe der Pseudothioharnstoffe addiert wird, das Thiuroniumion demnach das Skelett $[C(NH_2)_3(SH)]^+$ enthält. — Hinsichtlich des Sitzes der positiven Ladung gelangen Vff. unter Verwerfung der Sulfoniumsalzformulierung von WERNER (LIEBIGS Ann. **322**. 304 [1902]) zu der gleichen Auffassung wie für das Guanidoniumion (vorst. Ref.). Die Formelbilder IV. u. V. sollen gleichberechtigt sein. Denn obwohl aus VI. u. C_2H_5J dasselbe Salz VII. entsteht wie aus VIII. u. CH_3J (u. natürlich auch aus IX. u. CH_3J), während IV. rein formell 2 isomere Salze erwarten läßt, darf IV. nicht verworfen werden, weil wahrscheinlich in etwaigen Isomeren die Valenzverteilungen verschieden stabil sind u. daher immer die stabilere Form entsteht.

Thioharnstoff u. seine N-Alkylderivv. gelten als schwache, die S-Alkylderivv. als starke Basen. Mittels der Indicatorenmethode (vorst. Ref.) haben Vff. bewiesen, daß das *Pentamethylthiuroniumhydroxyd* eine Base von der Stärke des KOH ist, u. sie halten daher auch das *Thiuroniumhydroxyd* selbst für eine starke Base, deren Schwäche nur durch die saure SH-Gruppe vorgetäuscht wird. Die krystallisierten Salze enthalten außer den Anionen der betreffenden Säure die Kationen V. (IV.), die beim Lösen weiter dissoziiert werden in H^+ u. das Ion X.

Demnach liegt der Thioharnstoff in der Lsg. als „Zwitterion" vor u. muß auch selbst als solches, d. h. als „inneres Salz" (X. oder XI.) angesehen werden, womit seine physikal. u. chem. Eigenschaften (hoher F., Löslichkeit in wasserähnlichen, Unlöslichkeit in typ. organ. Lösungsmm., Verh. gegen Säuren, Halogenalkyle, Säurechloride, Neigung zur B. von Komplexverbb.) gut übereinstimmen. Alphylgruppen am N scheinen den polaren Charakter zu schwächen. Bei stark azidifizierenden Substituenten verschwinden die bas. Eigenschaften, u. an die Stelle der Zwitterion- tritt die übliche Thiolformulierung. — Analog den Guanidoniumhydroxyden können auch die S-Alkylthiuroniumbasen in 2 Richtungen zerfallen: 1. In W. u. einen Pseudothioharnstoff. 2. In einen Harnstoff u. ein Mercaptan (Zwischenprod.: C-Pseudobase). Letzterer Zerfall tritt hier leichter ein als in der Guanidinreihe. Lsgg. von *Pentamethylthiuroniumhydroxyd* zers. sich schon bei Zimmertemp. merklich. Wird das Jodid mit n. NaOH gekocht, so ist der Zerfall in CH_3SH u. *Tetramethylharnstoff* nach $1^1/_2$ Stdn. vollständig.



Pentamethylthiuroniumjodid, $C_6H_{15}N_2JS$ (II.). 1. Aus I. (aus Bzn., F. 78°) u. CH_3J in Ä. 2. Aus III. u. CH_3J ohne Verdünnungsmittel. Nadeln aus wenig absol. A., Zers. von 155° (korr.) ab, äußerst hygroskop., sll. in W. u. A. Enthält, im Hochvakuum über P_2O_5 getrocknet, kein Krystallwasser (abweichend von DELÈPINE, l. c.). — *Pikrat*, $C_{12}H_{17}O_7N_5S$. Durch Schütteln der wss. Lsg. von II. mit Thallopikrat u Eindampfen des Filtrats im Vakuum. Gelbe Nadeln aus W. oder A., F. 92—93,5° (korr.). — *N,N-Dimethylthiocarbaminsäurechlorid*, $N(CH_3)_2 \cdot CSCl$. Aus Thiophosgen u. $NH(CH_3)_2$ in Bzl. unter Kühlung. Kp.$_{10}$ 98°, F. 42° (vgl. BILLETER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1686 [1893]). — *N,N-Dimethyl-N',N'-diäthylthioharnstoff*, $C_7H_{16}N_2S$ (IX.). Aus dem vorigen mit $NH(C_2H_5)_2$ in sd. Bzl. Schwach riechendes Öl, Kp.$_{10}$ 119—120° (korr.). — *N-Methyl-N',N'-diäthylthioharnstoff*, $C_6H_{14}N_2S$. Aus Methylsenföl u. $NH(C_2H_5)_2$ in W. Krystalle aus Toluol + Bzn. (bei —15°), F. 36—37,5° (korr.), ll. außer in k. W., Bzn. — *N,S-Dimethyl-N',N'-diäthylpseudothioharnstoff*, $C_7H_{16}N_2S$ (VIII.). Aus dem vorigen mit $(CH_3)_2SO_4$ in sd. CH_3OH, Fällen mit 50%ig. KOH. Kp.$_{10}$ 79—80° (korr.). — *N,N,S-Trimethyl-N',N'-diäthylthiuroniumjodid* (VII.). 1. Aus IX. u. CH_3J in Ä. 2. Aus VI. u. C_2H_5J ohne Verdünnungsmittel (Rk. sehr träge). 3. Aus VIII. u. CH_3J ohne Verdünnungsmittel. Hygroskop. Krystalle, F. ca. 94—95°, ll. — *Pikrat*, $C_{14}H_{21}O_7N_5S$. Darst. wie oben. Gelbe Krystalle aus W., F. 79,5—83° (korr.) (LIEBIGS Ann. **438**. 169—84. Freiburg i. Br., Univ.) LINDENBAUM.

J. Lewis Maynard, *Die direkte Mercurierung von Benzol und die Darstellung von Quecksilberdiphenyl.* Da nur hydrolisierbare Hg-Salze für die direkte *Mercurierung* des *Bzl.* verwandt werden können, nimmt Vf. an, daß die Rk. analog der Hydrolyse verläuft: $RH + Hg(O \cdot COCH_3)_2 \rightleftharpoons R - Hg - O \cdot COCH_3 + HOOCCH_3$. Um gute Ausbeute zu erzielen, neutralisiert man die Essigsäure mit HgO oder führt sie in den Ester über. Bei Ggw. von A. betrug die Ausbeute 80%. — Das $C_6H_5 \cdot Hg \cdot O \cdot COCH_3$ ließ sich mit einer alkal. Lsg. von Na_2SnO_2 glatt — 95% Ausbeute

— in $Hg(C_6H_5)_2$ überführen: $2C_6H_5 \cdot Hg \cdot O \cdot COOH_3 + Na_2SnO_3 + 2NaOH \rightarrow (C_6H_5)_2Hg + Ag + 2Na \cdot O \cdot COCH_3 + Na_2SnO_3$.

Mercurierung von Bzl. Man erhitzt eine Mischung von 80 ccm Bzl., 15 g $Hg(OCOCH_3)_2$ u. 20 ccm A. auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Den entstehenden gelben Nd. bringt man durch Zusatz einiger ccm Eg. in Lsg. Nach 5 Stdn. werden noch 20 ccm A. hinzugefügt. Nach 55 Stdn. filtriert man u. dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, indem man einen Luftstrom über die Oberfläche leitet. Aus A, F. 149°. — *Quecksilberdiphenyl*, $Hg(C_6H_5)_2$. Zu 30 g $C_6H_5 \cdot Hg - O \cdot COCH_3$ in 300 ccm W. gibt man eine Mischung von 125 ccm 40%ig. NaOH-Lsg. u. einer Lsg. von 50 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in 125 ccm W. Man rührt eine Stde. lang, filtriert u. extrahiert den Rückstand 2mal mit je 75 ccm Aceton. Fein verteilter Hg wird durch fein gepulvertes Zn entfernt. Zum Filtrat fügt man W. bis zur entstehenden Trübung. F. 124,5° (unkorr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1510—12. Minneapolis [Minn.].) Sonn.

Roland Hall Griffith, *Sulfonierung von m-Dinitrobenzol. 3,5-Dinitrobenzolsulfosäure* kann direkt durch Sulfonierung von m-Dinitrobenzol gewonnen werden, indem man 50 g davon mit 150 ccm 18%ig. Oleum u. 4—5 g Hg 8—9 Stdn. auf 150 bis 160° erhitzt, nach Abkühlen auf Eis gießt u. mit Kalkmilch neutralisiert. Die tiefpurpurne Farbe des Filtrats ändert sich beim Eindampfen zu Orange. Zur Gewinnung des K-Salzes muß die berechnete Menge K_2CO_3 zugefügt, dann das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt werden. Bei Überschuß von K_2CO_3, ebenso bei Verwendung von $Ba(OH)_2$ statt $Ca(OH)_2$ scheint leicht Zers. zu einer Nitrooxysulfosäure einzutreten. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1401—2. Oxford, Dyson Perrin Lab.) Spiegel.

L. Bert, *Über eine neue Art der Herstellung von Sulfinonen.* Wie Thionylchlorid (vgl. Grignard u. Zorn, C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1177; C. **1910**. II. 143), aber ohne die hiermit in der Fettreihe beobachteten sekundären Rkk., wirken auch Dialkylsulfite auf Organomagnesiumverbb. unter B. von Sulfinonen:

$$2RMgX + SO(OR')_2 = R_2SO + 2MgXOR'$$
$$MgXOR' + H_2O = MgXOH + R'OH.$$

Aus prakt. Gründen wurde *n-Dibutylsulfit*, $SO(OC_4H_9)_2$, benutzt, das mit ca. 65% Ausbeute durch Einw. von Chlorschwefel auf Butylalkohol bei 100° gewonnen wurde, farblose, sehr angenehm riechende Fl., Kp. 230° (korr.) mit sehr geringer Zers., $Kp._{15}$ 111°, $D.^{14}$ 1,001, n_D^{14} = 1435. Das Sulfit wird tropfenweise zur Lsg. oder Suspension von RMgX in absol. Ä. gegeben, nach Zers. mit W. das Sulfinon durch fraktionierte Dest. unter vermindertem Druck (aliphat. Reihe) oder durch fraktionierte Krystallisation aus Lg. (aromat. Reihe) gewonnen. Die Sulfinone lassen sich leicht in essigsaurem Medium durch $KMnO_4$ zu *Sulfonen* oxydieren, die am besten aus A. krystallisiert werden. Bisher wurden erhalten: *Dibutylsulfinon*, $(C_4H_9)_2SO$, Nadeln, F. 32°. — *Dibutylsulfon*, $(C_4H_9)_2SO_2$, Tafeln, F. 43°. — *Diphenylsulfinon*, $(C_6H_5)_2SO$, Krystalle, F. 70° (Ausbeute 80%). — *Diphenylsulfon*, $(C_6H_5)_2SO_2$, F. 128°. — *Di-p-isopropylphenylsulfinon*, $[(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4]_2SO$, F. 89°. — *Di-p-isopropylphenylsulfon*, $[(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4]_2SO_2$, F. 109°. — *Dicumylsulfinon*, $[(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2SO$, Blättchen, F. 100°. — *Dicumylsulfon*, $[(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3]_2SO_2$, Nadeln, F. 145°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1826—28.) Spiegel.

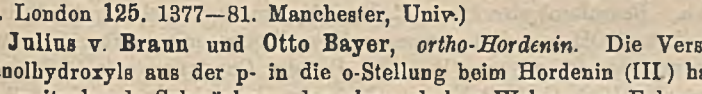
Frederick Challenger und **Alfred Drew Collins**, *Der orientierende Einfluß der Thiocyangruppe in aromatischen Verbindungen.* Bei Nitrierung von *Phenylthiocyanat* (A), seinen *4-Chlor-*(B), *-Brom-*(C) u. *-Jod-*(D)*-derivv.* u. von *p-Tolylthiocyanat* wurde Eintritt der Nitrogruppe in die folgenden Stellungen durch Vergleich der Nitrierungsprodd. (mit gewöhnlicher HNO_3 u. H_2SO_4 bei 5—10°) mit der Struktur nach schon bekannten oder durch Verwandlung in die entsprechenden Disulfide festgestellt:

A	B	C	D	E
4 (2)	2	2	4	3 (2).

Wo mehrere Isomere entstanden, zeigt die eingeklammerte Zahl die Stellung von NO_2 in dem in kleinerer Menge entstandenen an. Die Elimination des J bei D entspricht der bei Nitrierung von p-Chlor- u. p-Bromjodbenzol beobachteten. SCN erscheint danach von maßgebenderem Einflusse als Cl u. Br, schwächerem als CH_3.

2-Nitro-p-tolylthiocyanat, $C_8H_6O_2N_2S$, auch aus diazotiertem 2-Nitro-p-toluidin erhältlich, schwachgelbe Nadeln, F. 40°. — *3-Nitro-p-tolylthiocyanat*, auch entsprechend aus 3-Nitro-p-toluidin, gelbe Blättchen (aus A.) F. 125°. — *p-Bromphenylthiocyanat*, F. 56°. — *4-Brom-2-nitrophenylthiocyanat*, $C_7H_3O_2N_2BrS$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 131°. — *4-Brom-3-nitrophenylthiocyanat* ist vielleicht in den alkoh. Mutterlaugen des rohen Nitrierungsprod. nach Krystallisation des vorigen vorhanden, woraus Spuren einer Verb. vom F. ca. 95° (unrein) gewonnen wurden. Bei Kochen von *1,2,4-Trinitrobenzol* mit alkoh. Lsg. von K-Thiocyanat oder K-Selenocyanat wurden die *2,4-Dinitroderivv. des Phenylthiocyanats* bezw. *Phenylselenocyanats* gewonnen. Bei B. des ersten aus 2,4-Dinitrochlorbenzol (vgl. AUSTEN u. SMITH, Amer. Chem. Journ. **8.** 90 [1886]. HINSBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39.** 4331; C. **1907.** I. 468) wurde auch B. von *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylsulfid* u. dem entsprechenden *Disulfid* beobachtet. Das *2,4-Dinitrophenylthiocyanat* gab bei Erwärmen mit Anilin ein rotes Additionsprod., beständig gegen PAe., aber durch k. CH_3OH zerlegt, bei längerem Kochen mit alkoh. Anilin eine feste rote M., die durch Krystallisation aus A. getrennt wurde in viel *2,4-Dinitrodiphenylamin* neben *2,4,2',4'-Tetranitrodiphenylsulfid*, anscheinend auch Spuren des Disulfids, u. *Phenylthiocarbamid* (vgl. SCHIFF, LIEBIGS Ann. **148.** 338 [1868]), das auch aus Anilin u. äth. Lsg. von HCNS erhalten wurde; analog entsteht *p-Tolylthiocarbimid*, F. 188°. — Bei Kochen von *o-Nitrophenylthiocyanat* mit Anilin entstanden *Di-o-nitrophenyldisulfid*, F. 193°, u. das entsprechende *Disulfid*, aber kein Deriv. des Diphenylamins. (Journ. Chem. Soc. London **125.** 1377—81. Manchester, Univ.) SPIEGEL.

Julius v. Braun und Otto Bayer, *ortho-Hordenin.* Die Verschiebung des Phenolhydroxyls aus der p- in die o-Stellung beim Hordenin (III.) hat nach POHL eine weitgehende Schwächung der pharmakolog. Wrkgg. zur Folge. — o-β-Chloräthylbenzanilid gibt mit $NH(CH_3)_2$ bei 100° *o-β-Dimethylaminoäthylbenzanilid*, $C_{17}H_{20}ON_2$ (I.); Nadeln, aus A., F. 95°. Pikrat, aus A., F. 160°. — *o-β-Dimethyl-*



aminoäthylanilin, $C_{10}H_{16}N_2$ (II.), aus I. mit HCl bei 150°; Kp.$_{12}$ 129°; F. 45°; schmeckt sehr bitter; sll. in organ. Lösungsmm., etwas l. in W. $C_{10}H_{18}N_2Cl_6Pt$: zers. bei 209°. — Gibt mit $NaNO_2$ *o-Hordenin*, $C_{10}H_{15}ON$ (III.); Kp.$_{13}$ 136—137°; geruchlos, ll. in allen organ. Lösungsmm., auch in W. Pt-Salz: F. 144°. Sulfat: leichter l. als das Sulfat des Hordenins. Pikrat: aus A., F. 142°. Gibt mit CH_3J das früher von PSCHORR u. EINBECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38.** 2067; C. **1905.** II. 231) erhaltene quartäre Jodid vom F. 218°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 913—14. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

F. Ishiwara, *Ein neues Reduktionsverfahren auf katalytisch-elektrolytischem Wege.* Der App. (Abb. vgl. Original) besteht aus einem halbkugelförmigen geschlossenen Glaskolben, von dem seitlich 2 mit Hähnchen verschlossene Glasröhren abgehen; oben u. seitlich besitzt der App. je eine Öffnung; die untere, dem Boden nahe liegende, wird durch einen Gummistöpsel verschlossen, durch den eine Pd-Elektrode als Kathode führt. Die obere Öffnung dient zur Aufnahme kleiner Ton-

zellen, in die nach Füllung mit HCl (1 : 20) eine Ni-Elektrode als Anode eintaucht. Nach Zugabe der zu reduzierenden gel. Substanz (die $PdCl_2$ als Katalysator enthält) wird die Luft durch H_2 verdrängt, der App. so aufgehängt, daß Schütteln möglich ist, u. dann unter Einleiten von H_2 elektrolysiert. Vf. hat nach dieser Methode dargestellt: *4-β-Methylamino-α-oxyäthylbrenzcatechin*, $C_9H_{13}O_3N$, aus Methylaminobrenzcatechin in W. (10 Volt, 6 Amp./qcm); Ausbeute 96%, F. 230°, inakt., physiolog. wirksamer als natürliches Adrenalin; 0,001 mg bewirkten noch deutliche Gefäßkontraktion. Der H_2-Verbrauch zeigt, daß ein Teil der Verb. auch direkt von der Kathode reduziert werden muß (H_2-Verbrauch 750 ccm statt theoret. 1200 ccm). — Dargestellt wurde noch: *ω-N-Anästhesin-4-acetobrenzcatechin*, $C_{17}H_{17}O_5N$, aus Anästhesin + 4-Chloracetobrenzcatechin in sd. A., weiße Nadeln, F. 201°. Phenetidin u. Chloracetobrenzcatechin reagierten nicht miteinander. Mit $C_6H_5NH_2$ wurden gelbbraune Krystalle, F. 83°, erhalten, die sich nicht umkrystallisieren ließen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1125—26.) Haberland.

Dino Bigiavi und Bruno de Benedetti, *Die Oxydation von Benzolazohydrochinon*. (Vgl. Bigiavi u. Poggi, Gazz. chim. ital. 54. 114; C. 1924. I. 2342.) Die Oxydation von *Benzolazohydrochinon* selbst mit Peressigsäure führt zu keinen brauchbaren Ergebnissen, dagegen lassen sich die Acylderivv. desselben leicht zu den entsprechenden Azoxyverbb. oxydieren, wobei stets 2 Isomere entstehen, aus denen sich durch Verseifung *α-* u. *β-Benzolazoxyhydrochinon* gewinnen läßt. Auch der Konst.-Beweis für diese Verbb. kann nur an den Acylderivv. geführt werden, da das freie Hydrochinon mit Br schlecht definierte Prodd., mit N_2O_3 *Benzol-α-azoxychinon* liefert. Diese letzte Verb. läßt sich aus Benzol-α-azoxyhydrochinon auch durch Einw. von PbO_2 auf die Lsg. desselben in Eg. leicht darstellen, setzt aus einer schwach essigsauren KJ-Lsg. J in Freiheit, wird von Phenylhydrazin u. NH_2OH glatt zum Hydrochinon reduziert, nicht dagegen von SO_2. Sie ist nicht flüchtig u. gibt kein Chinhydron. Ihr Verb. weicht also in einigen Stücken von dem gewöhnlichen Chinon ab.

Versuche. *Benzolazohydrochinon*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$, durch Verseifung der Benzoylverb. mit w. alkoh. KOH, aus Bzl. schwarze Kryställchen mit cantharidengrünem Glanz oder granatrotes Pulver vom F. 149°. Bei der Oxydation mit PbO_2 in Eg. entsteht daraus eine *Verb.* $C_{12}H_8O_2N_2$, aus Chlf. oder Bzl. lebhaft rote Kryställchen vom F. 172° (nach Schwärzung von 160° an) unl. in W., wl. in Ä., ll. in Aceton, Ausbeute schlecht. Färbt sich mit Alkalien langsam braun. Wahrscheinlich dieselbe Substanz bildet sich auch bei der Einw. von HNO_2 auf Benzolazohydrochinon. — *Benzolazobenzoylacetylhydrochinon*, $C_{21}H_{16}O_4N_2$, aus der Benzoylverb. mit sd. Acetanhydrid; aus A. orangegelbe Nädelchen F. 110°, ll. in Bzl., Aceton. — *Benzolazodibenzoylhydrochinon*, $C_{26}H_{18}O_4N_2$, aus Aceton orangegelbe Kügelchen vom F. 153°—55°, ll. in Bzl., wl. in A. — *Benzolazodiacetylhydrochinon*, $C_{16}H_{14}O_4N_2$, aus dem Benzoylderiv. mit sd. Acetanhydrid im Überschuß. Aus PA.e orangefarbiges Pulver vom F. 112°, durchweg ll. — *Benzol-α-azoxybenzoylhydrochinon*, $C_{19}H_{14}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot NO$ = $NC_6H_3(OH)(OCOC_6H_5)$, aus der Azoverb. in Eg. mit Perhydrol bei 60—80°. Nach mehreren Tagen Gelbfärbung u. Abscheidung eines citronengelben Prod. vom F. 150—155°, das beim Auskochen mit A. eine geringe Menge einer farblosen Substanz zurückläßt, aus Bzl. kleine Prismen vom F. 200°, N-frei, mit 75,5% C u. 4,86% H. Aus der alkoh. Lsg. hellgelbes Pulver der Azoxyverb. vom F. 167°, sll. in Aceton, ll. in w. Bzl. u. Chlf., fast unl. in Ä. u. Lg.; langsam rotviolett l. in Alkalien. — *Benzol-α-azoxybenzoylacetylhydrochinon*, $C_{21}H_{16}O_5N_2$, aus der Azoverb. mit Peressigsäure. Aus Bzl. hellgelbe Kryställchen vom F. 133°, in ganz reinem Zustand farblos; aus Eg. rote rhomb. Tafeln mit 2 Mol Krystallessig, die an der Luft zu hellgelbem Pulver verwittern. Reagiert in Chlf. nicht mit Br. — *Benzol-α-azoxydibenzoylhydrochinon*, $C_{26}H_{18}O_5N_2$, ebenfalls aus der entsprechenden

Azoverb. mit Peressigsäure; aus Bzl. farblose Kryställchen vom F. 146—146,5°, wl. in A. u. Eg. — *Benzol-α-azoxydiacetylhydrochinon*, $C_{16}H_{14}O_6N_2$, aus Benzol-α-azoxyhydrochinon mit sd. Acetanhydrid, leicht bräunliches Pulver vom F. 111—13°. — *Benzol-α-azoxyhydrochinon*, $C_{12}H_{10}O_3N_2$, am besten durch Verseifung des Benzoylacetylderiv. mit alkoh. KOH; aus Bzl. goldgelbe Blättchen vom F. 166° (unter Schwärzung von 162° an), ll. in Ä., zl. in Eg. u. Aceton. In Alkalien blauviolett l.; diese Lsg. mit CO_2 anfangs rubinrot, schließlich Entfärbung u. Abscheidung des Hydrochinons. In NH_4OH violett l., in konz. H_2SO_4 rot. Wird am Licht braun, dann farblos. Mit Br. in Chlf. lebhafte Rk. unter B. eines roten Harzes. — *Benzol-α azoxybenzoylbromhydrochinon*, $C_{19}H_{13}O_4N_2Br = C_6H_5 \cdot NO = N \cdot C_6H_2(OH)^2Br^3(OCOC_6H_5)^5$, aus Benzol-α-azoxybenzoylhydrochinon im Chlf. mit Br bei Zimmertemp.; aus Bzl. F. 197°. Reagiert noch weiter mit Br. Das Reaktionsprod. gibt nach Red. mit Sn u. HCl als einzige flüchtige Base *Anilin*. — *Benzol-α-azoxybromhydrochinon*, $C_{12}H_9O_3N_2Br$, aus A. gelbbraune, seidige Nadeln vom F. 183—91° (Zers.). Reagiert auch mit Br in Chlf. — *Benzol-α-azoxybenzoylnitrohydrochinon*, $C_{19}H_{13}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NO = N \cdot C_6H_2(OH)^2(NO_2)^3(O \cdot CO \cdot C_6H_5)^5$, aus Benzol α-azoxybenzoylhydrochinon in Eg. mit $NaNO_2$; aus Bzl. gelbe Kügelchen vom F. 149—50°, l. in Aceton, wl. in A. — *Benzol-α-azoxynitrohydrochinon*, $C_{12} \cdot H_9O_6N_3$, aus A. gelbbraune Nädelchen vom F. 188° (Zers.) blau l. in Alkalien u. Alkalicarbonatlsgg. — *Benzol-β-azoxybenzoylhydrochinon*, $C_{19}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N = NO \cdot C_6H_3(OH)(OCO \cdot C_6H_5)$. Aus den Eg. Mutterlaugen von der Darst. des α-Isomeren mit W. u. Fraktionierung des Prod. aus Bzl.; gelbe Nadeln vom F. 120—21°; durchweg leichter l. als die α-Form. Reagiert nicht mit HNO_2. — *Benzol-β-azoxyhydrochinon*, $C_{12}H_{10}O_3N_2$, aus Bzl. granatrotes Pulver vom F. 151°; blutrot l. in Alkalien, rubinrot in NH_4OH. Wird am Licht braun, dann farblos. Rotbraun l. in konz. H_2SO_4. — *Benzol-α-azoxychinon*, $C_{12}H_8O_3N_2$, aus Bzl. gelbe Nädelchen vom F. 133° (Zers.), wl. in A. u. Ä. Mit k. Alkalien langsam gelbbraune Lsg., in der Wärme blauviolett. (Gazz. chim. ital. **54**. 363—76. Florenz, Ist. di Studi Sup.) OHLE.

A. Verley, *Über eine allgemeine Darstellungsmethode für die Alkohole $R \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ und $R \cdot CHR' \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ und die entsprechenden Säuren aus den Aldehyden $R \cdot CHO$ und den Ketonen $R \cdot CO \cdot R'$*. Dieselbe besteht in der Red. der von den Aldehyden u. Ketonen aus leicht zugänglichen *Glycidsäureester* mit Na u. A. bezw. Amylalkohol nach den Gleichungen I. u. II. Die primäre Rk. ist I. Da hierbei 1 Mol. H_2O u. infolgedessen 1 Mol. NaOH gebildet wird, so wird ein Teil Glycidsäureester verseift u. nach II. reduziert:

$$\text{I.}\quad R \cdot \overset{(CR')}{CH}\underset{O}{\!\!-\!\!}CH \cdot CO_2C_2H_5 + 4H_2 = R \cdot \overset{(CHR')}{CH_2} \cdot CH_2 \cdot CH_2OH + C_2H_5OH + H_2O$$

$$\text{II.}\quad R \cdot \overset{(CR')}{CH}\underset{O}{\!\!-\!\!}CH \cdot CO_2Na + 2H_2 = R \cdot \overset{(CHR')}{CH_2} \cdot CH_2 \cdot CO_2Na + H_2O$$

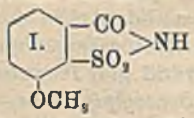
In der Tat bilden sich beide Prodd. in annähernd äquivalenten Mengen. Daher müssen auf 1 Mol. Ester $3Na_2$ verwendet werden. Man arbeitet in Amylalkohol, wenn sein Kp. u. der des neuen Alkohols weit genug auseinander liegen, sonst in A. Ist die Gewinnung des Alkohols Hauptziel, so wird die gebildete Säure verestert u. erneut reduziert; wünscht man dagegen die Säure, so wird der Glycidsäureester vor der Red. verseift. — Von den in großer Zahl erhaltenen, als Riechstoffe verwendbaren Prodd. sind angeführt: *n-Hexylalkohol*, Kp. 159°. Aus n-Butylaldehyd (neben *Capronsäure*). — *i-Methyläthylpropylalkohol*, Kp. 153°. Aus Methyläthylketon. — *Phenylpropylalkohol*. Aus Benzaldehyd. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35**. 487—88.) LINDENBAUM.

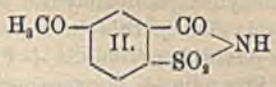
Frederick Daniel Chattaway und **Arthur John Walker**, *Polymorphe Nitrobenzaldehydhydrazone.* (Vgl. Chattaway u. Clemo, Journ. Chem. Soc. London **123.** 3041; C. **1924.** I. 650.) *o-Nitrobenzaldehyd-2-chlor-4-bromphenylhydrazon*, *p-Nitrobenzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon* u. *p-Nitrobenzaldehyd-4-chlor-2-bromphenylhydrazon* existieren in je 2 Formen, einer gelben oder orangefarbenen labilen, die sich fast stets bei Abkühlung von w. gesätt. Lsgg. abscheidet, u. einer dunkelroten stabilen, in welche jene bei längerer Berührung mit dem Lösungsm. übergeht. Bei *p-Nitrobenzaldehyd-2-chlor-4-bromphenylhydrazon* bestehen 3 Formen, die unbeständigste, gelb, haarartig, verwandelt sich zunächst in orangefarbene Nadeln, die schließlich in dunkelrote, kompakte rhomb. Krystalle übergehen. Die Löslichkeiten der labilen u. stabilen Formen in A. gaben stets prakt. parallele Kurven. Das Verhältnis der Löslichkeiten labil : stabil ist ungewöhnlich groß, was einen viel höheren Wert der Umwandlungsenergie, als bisher bei polymorphen organ. Verbb. gefunden, anzeigt. Die Geschwindigkeit der verschiedenen Umwandlungen wurde in A., Essigsäure, Aceton, Bzl. u. Chlf. ermittelt. Krystallograph. Beschreibung der einzelnen Formen u. Beschreibung der zu den Löslichkeitsbestst. benutzten Apparatur im Original. (Journ. Chem. Soc. London **125.** 1207—15. Oxford, Queen's Coll.) Spiegel.

Robert Downs Haworth und **Arthur Lapworth**, *Sulfonierung von m-Kresol und seinem Methyläther.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **123.** 2982; C. **1924.** I. 1660.) Eine vorläufige Unters. der Monosulfonierung von m-Kresol mit H_2SO_4 oder Chlorsulfonsäure durch **M. L. Wilson** ergab meist Gemische von 2 Säuren, von denen eine sich sehr verschieden von den wahren Kresolsulfosäuren zeigte u. als ident. mit Verleys *m-Tolylschwefelsäure*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3H$, erwies. Vff. fanden jetzt bei Einw. von konz. H_2SO_4 2-Monosulfosäuren, trennbar in Form der Ba-Salze, deren Sulfogruppen nicht durch OH, CN oder NH_2 ersetzt werden konnten, deren Konst. durch Umwandlung in die Methyläther mittels $(CH_3)_2SO_4$ u. Vergleich mit den früher (l. c.) erhaltenen 3-Methoxytoluolsulfosäuren ermittelt wurde als *m-Kresol-4-sulfosäure* u. *m-Kresol-6-sulfosäure* von Claus u. Krauss (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20.** 3089). Die letzte entstand als Hauptprod. bei 120°, während bei niedrigeren Tempp., wo die Gesamtausbeute geringer war, relativ mehr von der ersten entstand. Die 6-Sulfosäure entstand auch neben m-Tolylschwefelsäure bei Einw. von 1 Mol. Chlorsulfonsäure auf m-Kresol in CS_2 bei —15° (die Tolylschwefelsäure in sehr guter Ausbeute in Ggw. von Pyridin); wurde das Lösungsm. durch Dest. entfernt u. das hinterbleibende Gemisch auf dem Dampfbade erhitzt, so wurde lediglich 6-Sulfosäure gewonnen. 4-Sulfosäure konnte bei Einw. der Chlorsulfonsäure nicht nachgewiesen werden. Wurden von dieser 2 Moll. angewendet, so fand sich nach Erhitzen auf 100° *m-Kresol-4,6-disulfosäure*, anscheinend ident. mit der Disulfosäure von Claus u. Krauss. m-Kresolmonosulfonylchlorid konnte unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Weitere Vermehrung der Chlorsulfonsäure führte nicht zu einer Trisulfosäure. — Der *m-Kresolmethyläther* (*m-Tolylmethyläther*) gab mit Chlorsulfonsäure in CS_2 bei —15° lediglich *3-Methoxytoluol-6-sulfosäure.* — Nitrierung der K-Salze der 4- u. 6-Sulfosäure lieferte die 6- bezw. 4-*Nitroderivv.* $KMnO_4$ oxydierte in alkal. Lsg. die *Sulfonamide* der 2- u. 6-Sulfosäure zu *3-Methoxy-o-benzoesäuresulfinid* (I.) bezw. *5-Methoxy-o-benzoesäuresulfinid* (II.), dasjenige der 4-Sulfosäure zu *3-Methoxy-4-sulfonamidobenzoesäure*, die K-Salze der 3-Methoxytoluol-4- u. 6-sulfosäure zu den entsprechenden *Methoxysulfobenzoesäuren*, deren Sulfonylchloride mit NH_3 wieder die Sulfonamidobenzoesäure bezw. II. lieferten.

Versuchsteil. *Salze der m-Kresol-6-sulfosäure* (mit **Maurice Lowell Wilson**): *Ba-Salz*, $(C_7H_7O_4S)_2Ba \cdot H_2O$, Nadeln, Zers. 180°, l. in W. 34 : 100 bei 17°, unl. in k., l. in sd. A., wss. Lsg. mit $FeCl_3$ violett, durch Br-W. schnell entfärbt, durch

k. $KMnO_4$-Lsg. sofort oxydiert. *NH_4-Salz*, hexagonale Prismen. *Fe^{II}-Salz*, blaßgrüne Stäbchen. *Zn-Salz*, Nadeln. *K-Salz*, $C_7H_7O_4SK \cdot 2H_2O$, Nadeln, l. in h. A., in W. 17 : 100 bei 18°.





4-Nitro-m-kresol-6-sulfosäure. K-Salz, blaßgelbe, rhomb. Prismen (aus W.), liefert mit konz. HCl bei 170° 4-Nitro-m-kresol. — *Salze der m-Kresol-4-sulfosäure: Ba-Salz*, $(C_7H_7O_4S)_2Ba \cdot H_2O$, rhomb. Tafeln, Zers. 150°, l. in W. 4,5 : 100 bei 20°. *Cu-Salz*, grüne Stäbchen (aus W.). *K-Salz*, $C_7H_7O_4SK$, lange Prismen (aus W.), l. in W. 9 : 100 bei 18°, l. in h. A. — *6-Nitro-m-kresol-4-sulfosäure. K-Salz*, blaßgelbe Nadeln, ll. in W., gibt mit konz. HCl 6-Nitro-m-kresol. — *Salze der m-Tolylschwefelsäure* werden schon bei Kochen mit verd. HCl leicht zers., geben keine Färbung mit $FeCl_3$, sind beständig gegen k. $KMnO_4$-Lsg. *Ba-Salz*, undeutlich krystallin. *K-Salz*, langsam zers. bei 100°, wl. in k. W. — *Salze der m-Kresol-4,6-disulfosäure: Ba-Salz*, $C_7H_6O_7S_2Ba$, Krystallkrusten, wl. in W., mit $FeCl_3$ rot. *K-Salz*, Prismen von perlmutterartigem Aussehen, sll. in k. W.

Mit **Maurice Lowell Wilson**: *3-Methoxy-6-sulfobenzoesäure. Saures K-Salz*, $C_8H_7O_6SK$, rhomb. Tafeln (aus h. W.), macht aus Na_2CO_3-Lsg. CO_2 frei. — *5-Methoxy-o-benzoesäuresulfinid*, $C_8H_7O_4NS$ (II.), lange Nadeln (aus Aceton), von bitterem Geschmack, F. 242°, in Na_2CO_3-Lsg. mit Entw. von CO_2 l.

3-Methoxy 4-sulfobenzoesäure. K-Salz, $C_8H_7O_6SK$, rhomb. Tafeln (aus W.), mit Na_2CO_3-Lsg. Entw. von CO_2. — *3-Methoxy-4 sulfonamidobenzoesäure*, $C_8H_9O_5NS$, rhomb. Tafeln, F. 254°. — *3-Methoxy-o-benzoesäuresulfinid* (I.), Nadeln, bitter (aus A.), F. 227—228° (Zers.), in Na_2CO_3 mit Entw. von CO_2 l. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1299—1307. Manchester, Univ.) SPIEGEL.

W. Autenrieth und **Georg Thomae**, *Die Übertragung des Prinzips der Schotten-Baumannschen Benzoylierungsmethode auf Säureanhydride.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 423; C. 1924. I. 2346.) Die Rkk. zwischen Benzoesäureanhydrid u. alkal. Phenol- bezw. Anilinlsgg. vollziehen sich im Sinne folgender Gleichungen:

$(C_6H_5 \cdot CO)_2O + C_6H_5 \cdot OH + NaOH = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot COONa + H_2O$ u.

$(C_6H_5 \cdot CO)_2O + C_6H_5 \cdot NH_2 + NaOH = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot COONa + H_2O$.

— Bei der Rk. muß erwärmt werden, damit die aromat. Anhydride zum Schmelzen gebracht werden. Bei der Umsetzung mit Phenolen erhält man bei der doppelten Menge NaOH der Theorie, mit Anilin u. dgl. ohne Zusatz von Lauge die besten Ausbeuten. — Alkohole lassen sich weniger leicht als Phenole in Ester überführen: A. bezw. CH_3OH gibt in 10%ig. wss. Lsg. mit $(C_6H_5CO)_2O$ auf dem Wasserbade eine geringe Menge des betreffenden Benzoesäureesters. — Eine 1%ig. wss., mit 3%ig. NaOH versetzte u. auf 45° erwärmte Lsg. von n-Propyl- oder i-Amylalkohol gibt mit p-Brombenzoylchlorid *p-Brombenzoesäureanhydrid.* Seine B. wird durch hochmolekulare sekundäre u. tertiäre Alkohole wie Amylenhydrat, Borneol, Menthol, Sabinol u. Santalol begünstigt, während *Benzylalkohol* den *Benzylester*, *Glycerin* das *Glycerin-tri-p-brombenzoat* liefert. Mit Phenolen wurden die entsprechenden *Phenylester der p-Brombenzoesäure* erhalten.

Versuche. Phenol + Benzoesäureanhydrid gibt *Benzoesäurephenylester*; Phenol + Phenylessigsäureanhydrid gibt *Phenylessigsäurephenylester*; Phenol + p-Toluylsäureanhydrid gibt *p-Toluylsäurephenylester*; p-Kresol + Benzoesäureanhydrid gibt *Benzoesäure-p-tolylester*; p-Kresol + p-Toluylsäureanhydrid gibt *p-Toluylsäure-p-tolylester*; Resorcin + Benzoesäureanhydrid gibt *Resorcinbenzoat*; Resorcin + Phenylessigsäureanhydrid gibt *Resorcindiphenylacetat*, $C_{24}H_{18}O_4$, Nadeln,

aus A., F. 62—63°; Resorcin gibt mit p-Toluylsäureanhydrid *Di-p-toluylsäureresorcylester*, $C_{21}H_{18}O_4$, Prismen, aus A., F. 137—138°; Phloroglucin + Benzoesäureanhydrid gibt *Phloroglucintribenzoat*. — Anilin + Benzoesäureanhydrid gibt *Benzanilid*; Anilin + Phenylessigsäureanhydrid gibt *Phenylessigsäureanilid*; Anilin + p-Toluylsäureanhydrid gibt *p-Toluylsäureanilid*; p-Toluidin + Benzoesäureanhydrid gibt *Benzoesäure-p-toluid*; p-Toluidin + Phenylessigsäureanhydrid gibt *Phenylessigsäure-p-toluidid*; Piperidin + Benzoesäureanhydrid gibt *N-Benzoylpiperidin*, $C_5H_{10}N \cdot CO \cdot C_6H_5$, Prismen, aus PAe., F. 49°; Piperidin gibt mit p-Toluylsäureanhydrid *N-p-Toluylpiperidin*, $C_{13}H_{17}ON$, Blättchen, aus PAe., F. 55—58°. — Anilin + Essigsäureanhydrid gibt nur ohne Zusatz von NaOH *Acetanilid*. — Oberhalb 100° schm. Säureanhydride geben mit Phenol- oder Anilinlsgg. keine oder wenig Ester oder Anilide. Nur das mit sd. W. ölig werdende m-Nitrobenzoesäureanhydrid gibt + Phenol *m-Nitrobenzoesäurephenylester*, $C_{13}H_{9}O_4N$, ll. in Ä., Blättchen, aus A., F. 99°, + Anilin *m-Nitrobenzanilid*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1002—8. Freiburg i. B., Univ.) Busch.

P. Brenans und **C. Prost**, *Jodierte Nitro- und Aminooxybenzoesäuren*. (Vgl. S. 29. 323.) *3-Jod-5-nitrosalicylsäure* entsteht neben etwas *2,6-Dijod-4-nitrophenol* (Nadeln, F. 155°) aus 5-Nitrosalicylsäure in 90%ig. A. durch J in Ggw. von gelbem HgO, fast farblose Nadeln (aus verd. A.), F. 228° (Zers.), sll. in A., Ä., Essigester, wl. in Chlf. u. Bzl. — *3-Jod-5-aminosalicylsäure*, silbrige Schuppen (aus verd. A.), Zers. 215°. *Chlorhydrat*, Nadeln, wl. in W., leichter l. in A. — *3-Jodsalicylsäure*, etwas gefärbte Nadeln, F. 199°. — *5-Jod-3-nitrosalicylsäure*, analog der isomeren Säure aus 3-Nitrosalicylsäure neben etwas *4,6-Dijod-2-nitrophenol* (gelbe Nadeln, F. 98°, zl. in Bzl.), blaßgelbe Nadeln, F. 105°, wl. in Bzl. *Äthylester*, blaßgelbe Blättchen, F. 129°, zl. in w. A., wl. in Bzl. — *5-Jod-3-aminosalicylsäure*, etwas graue Nadeln, Zers. 198°. *Chlorhydrat*, Veränderung ohne F. 190—200°, wl. in W., leichter l. in A. Gibt nach Diazotierung *5-Jodsalicylsäure*. — *5-Jod-3-nitro-4-oxybenzoesäure*, entsprechend den Isomeren aus 3-Nitro-4-oxybenzoesäure neben *4,6-Dijod-2-nitrophenol* (vgl. oben), citronengelbe Nadeln (aus A.), F. gegen 240° (Zers.), ll. in Ä. u. Essigester, wl. in PAe., Chlf. u. Bzl. *Äthylester*, gelbe, wollige Nadeln, F. 105°, l. in A., Chlf. u. Bzl. — *5-Jod-3-amino-4-oxybenzoesäure*, wenig gefärbte Nadeln, Zers. 155°. *Chlorhydrat*, Nadeln, wl. in W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1824—26.) Spiegel.

Edith Hilda Ingold, *Der Zusammenhang additiver Reaktionen mit tautomerer Umwandlung*. Teil III. *Der Cyaniminadditionsprozeß*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **125**. 435; C. **1924**, I. 2338.) Zwar ist der Additionsvorgang:

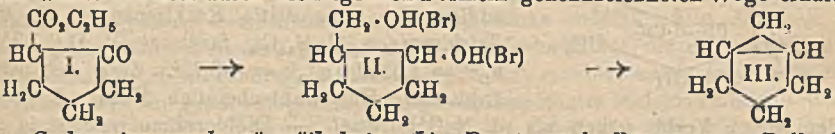
$$\geqslant C[H] + \cdot C : N \longrightarrow \geqslant C \cdot C : N[H]$$

eingehend erforscht worden, nicht aber die Umkehrung dieses Vorganges. Es wird nun gezeigt, daß eine solche tatsächlich unter denselben Versuchsbedingungen stattfindet wie die B. der Iminoverb. *β-Imino-α-cyan-α-phenyl-β-o-tolyläthan*, $C_7H_7 \cdot C(:N[H]) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$, spaltet sich leicht in *Phenylacetonitril* u. *o-Tolunitril*, *β-Imino-α-cyan-β-phenylpropionsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot C(:N[H]) \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, in *Cyanessigsäureester* u. *Benzonitril*, in beiden Fällen zeigen sich Gleichgewichtsrkk. Es wurde auch versucht, das Gleichgewicht zwischen Cyanessigester u. *Cyaniminoglutarsäureester*, $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, zu ermitteln; es ergab sich aber, daß die B. dieses Esters nur das erste Stadium in einer Reihe von Vorgängen ist, die schließlich zu *Cyaniminobuttersäureester*, $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, führen. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1319—22. South Kensington, Imp. Coll. of Science and Technol.) Spiegel.

V. Grignard und **R. Stratford**, *Katalytische Zersetzung hexahydroaromatischer und gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Beitrag zum Studium des Petroleum-*

crackprozesses. Verschiedene, den KW-stoffen des Petroleums nahestehende Verbb. wurden mit 20—30% $AlCl_3$ bei 120—150° dest. Die Ergebnisse waren folgende: *Cyclohexan* u. *Methylcyclohexan* werden nicht verändert: *o*- u. *p-Dimethylcyclohexan* gingen (letzteres leichter) in die *m*-Verb. über. Cyclohexanderivv. mit n. oder verzweigter Seitenkette werden nur langsam angegriffen, es tritt Spaltung ein in einen dem aliphat. Radikal entsprechenden KW-stoff u Cyclohexen, das sich polymerisiert; andererseits kann aber auch der ganze KW-stoff isomerisiert werden, aus der Seitenkette entstehen so viel CH_3-Gruppen, wie die Kette C-Atome enthält. *m-Diäthylcyclohexan* bildet *Tetramethylcyclohexan*; werden die beiden C_2H_5-Reste abgel., so entsteht *Butan.* Aus *n.* u. *sekundärem Butylcyclohexan* entsteht *n-Butan*, aus *tertiärem Butylcyclohexan* ein Gemisch der beiden Butane. Es werden 13 bis 15% umgewandelt, der Rest besteht aus einem Gemisch von *Tetramethylcyclohexanen. Amyl- u. Isoamylcyclohexan* werden zu 70 bezw. 42% in *n-Butan* übergeführt, der Rest bildet *Methylcyclohexan, Tetra-* u. *Pentamethylcyclohexane.* Aus den aliphat. KW-stoffen *n-Oktan, Diisobutyl, n-Dekan, Diisoamyl* u. *Heptadekan* entstand stets *n-Butan*, die ungesätt. Reste, die vom Dekan ab zurückblieben, polymerisierten sich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178.** 2149—52.) HABERLAND.

N. Zelinsky und **M. Ouchakoff**, *Über das Bicyclo-[0,1,3]-hexan.* Dieser KW-stoff wurde auf dem durch die folgenden Formeln gekennzeichneten Wege erhalten:



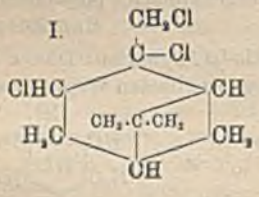
Cyclopentanoncarbonsäureäthylester (I). Darst. nach BOUVEAULT (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21.** 1020 [1889]) aus Adipinsäureester u. Na. Kp.$_{11}$ 101—102°. Ausbeute ca. 80%. — *Glykol* $C_6H_{12}O_2$ (II.). Aus I. mit Na u. völlig wasserfreiem A. Ausbeute ca. 45%. Kp.$_{12}$ 136—137°, D.$^{20}_4$ 1,0824, n_{20} = 1,4771, Mol.-Refr. = 30,37 (ber. 30,76). — *Dibromverb.* $C_6H_{10}Br_2$ (vgl. II.). Aus II. mit PBr_3 (Rohr, 100°, 12—14 Stdn.). Ausbeute 65%. Kp.$_{16}$ 109—112°, D.$^{20}_4$ 1,7556, n_{20} = 1,5364, Mol.-Refr. = 43,01 (ber. 43,12). Verdickt sich nach längerer Zeit u. hinterläßt dann bei der Dest. einen harzigen Rückstand (vielleicht ursprünglich ein cis-trans-Gemisch verschiedener Stabilität?). — *Bicyclo-[0,1,3]hexan*, C_6H_{10} (III.). Aus dem vorigen mit Zinkstaub u. A. (Wasserbad, 3 Stdn.). Ausbeute 61%. Zur Entfernung etwa beigemischten ungesätt. KW-stoffs wurde das mit Dampf übergetriebene u. im Vakuum dest. Prod. 2-mal hintereinander mit $KMnO_4$ behandelt, wobei über die Hälfte oxydiert wurde, ohne daß die Konstanten sich wesentlich änderten. Nur der erst süßliche Geruch wird PAe- u. zugleich campherartig. Konstanten nach der 2. Oxydation: Kp.$_{740}$ 78,5—79,5°, D.$^{20}_4$ 0,8178, D.$^{18}_4$ 0,8199, n_{18} = 1,4326, Mol.-Refr. = 26,00 (ber. 25,51). Vff. nehmen an, daß ein cis-trans-Gemisch vorliegt u. die eine Form leichter oxydiert wird als die andere. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **35.** 484—87. Moskau, Univ.) LINDENBAUM.

J. Ranedo und **A. León**, *Katalytische Hydrierung des Para- und Orthooxybiphenyls.* In Fortsetzung der früheren Unterss. (vgl. Anales soc. espanola Fis. Quim. **21.** 270; C. **1924.** I. 768) wurden o- u. p-Oxydiphenyl hydriert. Von der p-Verb. wurden 2 isomere Perhydroderivv. erhalten, die mit den von SCHRAUTH u. GÖRIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56.** 1900; C. **1923.** III. 1314) beschriebenen übereinstimmen. Die Perhydrierung des o-Deriv. hat neben wenig fl. Verb. viel festes Prod. ergeben, das mit keinem der bisher beschriebenen Isomeren übereinstimmt; es gibt bei Oxydation, ebenso wie die nicht krystallisierbare Verb. von SCHRAUTH u. GÖRIG, das von WALLACH (LIEBIGS Ann. **381.** 104; C. **1911.** II. 1799) beschriebene Keton. Partielle Red. führte bei der p-Verb. zum krystallisierten

p-Cyclohexylphenol, bei der o-Verb. zu einer zähen, nicht krystallisierbaren Fl. von aromat. Geruch, Kp_{35} 170°. — *Krystallisiertes o-Cyclohexylcyclohexanol*, $C_{12}H_{22}O$, F. 63° (aus Gasolin), das *Semicarbazon* des daraus erhaltenen *Ketons* hat F. 202°. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **22.** 222—32. Junta para Ampliación de Estudios.) Spiegel.

M. Garino und **A. D'Ambrosio**, *Dichlorpinan und Derivate.* Zur Darst. des *Dichlorpinans* wurde die bei 155—156° sd. Fraktion des käuflichen Terpentins verwendet. Sie zeigte folgende Konstanten: $[\alpha]_D^{15} = -31{,}45°$, $D.^{15}$ 0,8694, $n_D^{20} =$ 1,470. Daraus mit SO_2Cl_2 unter Kühlung mit fließendem W. hellgelbes Öl von neutraler Rk., aus dem der Überschuß von SO_2Cl_2 u. SO_2 durch einen Luftstrom vertrieben werden. Das so gewonnene Dichlorpinan, $C_{10}H_{16}Cl_2$, enthält noch Spuren Pinen u. zeigt folgende Konstanten: $D.^{15}$ 1,1625, $n_D^{20} =$ 1,5008, $[\alpha]_D^{15} = -20{,}175°$. Es riecht durchdringend stechend, ist am Licht wenig beständig, bräunt sich auch bei längerem Aufbewahren im Dunkeln u. zers. sich bei der Dest. im Vakuum. Bei der Dest. mit Wasserdampf erhält man 3 Cl-haltige Zersetzungsprodd., von denen 2 flüchtig sind. Das eine ist *Bornylchlorid* das zweite ein *Monochlorpinen*, $C_{10}H_{15}Cl$, hellgelbes Öl vom Kp. 169—170° (Zers.), $D.^{15}$ 1,053, $n_D^{20} =$ 1,4980, $[\alpha]_D^{15} = -11{,}52°$, durchweg ll., addiert Br. Das dritte Reaktionsprod. ist ein *Trichlorpinan*, $C_{10}H_{15}Cl_3$, farbloses Öl, $D.^{15}$ 1,255, $n_D^{20} =$ 1,5382, $[\alpha]_D^{15} = -3{,}72°$. Zers. sich beim Erhitzen. Hat wahrscheinlich Konst. I. Die beiden letzten Verbb. geben mit sd. NaOH *Cymol.* — Dichlorpinan reagiert in A. mit trockenem NH_3 bei 80° unter B. von *Monochlorcamphen*, $C_{10}H_{15}Cl$, vom Kp. 199 bis 201°, $D.^{15}$ 1,0763, $n_D^{20} =$ 1,5004, $[\alpha]_D^{15} = -33{,}15°$. (Gazz. chim. ital. **54.** 345 bis 351. Genua, Chem. Inst.) Ohle.

I.



S. Nametkin, *Studien in der Camphenilanreihe.* Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist schon vollständig referiert nach Nametkin u. Chuchrikowa (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47.** 425. **49.** 426; C. **1916.** I. 885. **1923.** III. 666.) Theoret. ist nachzutragen: Die damals beschriebenen Verbb. *β-Nitrocamphenilan*, *β-Camphenylamin* u. *β-Isocamphenilon* sind inzwischen als *α-Derivv.* erkannt worden. Die damalige Auffassung war gegründet auf die Abweichung des erhaltenen Isocamphenilons von dem als *α-Isocamphenilon* erkannten *rac.-Fenchocamphoron* von Komppa u. Hintikka (Liebigs Ann. **387.** 293; C. **1912.** I. 1829). Über diese letztere Verb. haben neuerdings Komppa u. Roschier (Liebigs Ann. **429.** 175; C. **1923.** III. 42) Angaben veröffentlicht, die nur noch unwesentlich von den Eigenschaften des vermeintlichen β-Isocamphenilons abweichen. Fast genau ist die Übereinstimmung mit dem reineren rac.-Fenchocamphoron von Wallach (Liebigs Ann. **315.** 291 [1901]), später erneut untersucht von Komppa u. Roschier (Ann. Acad. Scient. fennicae [A] **7.** 14,1; C. **1917.** I. 407), so daß an der Identität nicht zu zweifeln ist. — Zum Schluß begründet Vf., weshalb das Fenchocamphoron (α-Isocamphenilon) von Komppa u. Roschier wahrscheinlich durch *Camphenilon* verunreinigt war. (Liebigs Ann. **438.** 185—202.) Lindenbaum.

S. Nametkin, *Zur Antwort auf die „Bemerkungen" von L. Ruzicka über „Untersuchungen auf dem Gebiet der Campher- und Camphenilonreihe".* Vf. weist den ihm von Ruzicka (Liebigs Ann. **434.** 217; C. **1924.** I. 2117) gemachten Vorwurf zurück. (Liebigs Ann. **438.** 202. Moskau, Univ.) Lindenbaum.

P. Lipp, *Zur Geschichte der Ketopinsäure und der Nor-camphan-1-carbonsäure.* Ergänzende Literaturangaben zu Wedekind, Schenk u. Stüsser u. Wedekind u. Weinand (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56.** 633. **57.** 664; C. **1923.** I. 1322. **1924.** II. 186). Die dort als Nor-camphan-1-carbonsäure bezeichnete Säure $C_{10}H_{16}O_2$ ist

schon unter dem Namen *Apocamphancarbonsäure* bekannt (vgl. BREDT u. MAY, Chem.-Ztg. **34.** 65; C. **1910.** I. 741 u. LIPP, LIEBIGS Ann. **402.** 363; C. **1914.** I. 879.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 1071. Aachen, Techn. Hochsch.) BUSCH.

H. Staudinger, *Über die Konstitution des Kautschuks.* (6. Mitteilung.) (5. vgl. STAUDINGER u. FRITSCHI, Helv. chim. Acta **5.** 785; C. **1923.** I. 69.) Daß das bei der pyrogenen Zers. von *Hydrokautschuk* entstehende niedrigste Spaltstück *a. Methyläthyläthylen* ist, konnte jetzt sicher nachgewiesen werden, indem es **E. Huber** gelang, diesen KW-stoff durch $KMnO_4$ (in Ggw. von $MgSO_4$) zu *Methyläthylketon* zu oxydieren; charakterisiert als *p-Nitrophenylhydrazon*, $C_{10}H_{13}O_2N_3$, F. 120°. Der Hydrokautschuk leitet sich demnach ab vom a. Methyläthyläthylen, $(C_2H_5)(CH_3)\cdot C:CH_2$. Daß Hydrokautschuk erst bei höherer Temp. als Kautschuk gespalten wird, erklärt sich daraus, daß letzterer auf Grund seiner Konst. $(\cdots CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2 \vdots \cdot CH_2\cdot C(CH_3):CH\cdot CH_2\cdots)$ Ähnlichkeit mit Allylderivv. hat, in denen die Substituenten auch locker gebunden sind, u. die deshalb leicht zerreißen (vgl. ZIEGLER, LIEBIGS Ann. **334.** 34) Auf Grund dieser Beobachtungen muß Kautschuk als ein hochmolekulares Äthylenderiv. aufgefaßt werden, bei dem sich eine große Anzahl Isoprenmoll. gleichartig chem. gebunden haben. Das Mol. (in der unten gegebenen Erweiterung) ist mit den Kolloidteilchen ident. Diese Teilchen werden ganz verschiedene Größe (z. B. je nach der Temp.) besitzen, woraus sich die verschiedene physikal. Beschaffenheit des Kautschuks erklärt. Die Moleküle des Kautschuks (Kolloidteilchen) werden dadurch aufgebaut, daß die einzelnen Isoprenreste durch n. chem. Bindungen zusammengehalten werden; es entstehen sehr lange C-Ketten, bis ein genügend großes, wenig reaktionsfähiges Mol. (das Kolloidteilchen) entstanden ist. Für solche Kolloidteilchen, bei denen das Mol. mit den Primärteilchen ident. ist, bei dem also die einzelnen Atome des Kolloidmol. durch n. Valenzbetätigung gebunden sind, schlägt Vf. die Bezeichnung Makromoleküle vor. — Zur Aufklärung der Unterschiede, die zwischen dem von STAUDINGER u. FRITSCHI (l. c.) u. dem von PUMMERER u. BURKHARD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55.** 3458; C. **1923.** I. 521) dargestellten Hydrokautschuk bestehen, hat Vf. gemeinsam mit **A. Peter** Kautschuk in Hexahydrotoluol bei Ggw. von Pt-Mohr bei 100° (60 at) hydriert, der erhaltene *Hydrokautschuk* $[C_{10}H_{20}]_x$ erwies sich als ident. mit dem von STAUDINGER u. FRITSCHI erhaltenen Prod.; beide Verbb. wurden auch bei Ggw. von Pt durch ein Luft-O_2-Gemisch nicht dehydriert. — Aus Kautschukhydrobromid konnte Vf. mit **W. Widmer** durch Umsetzung mit $Zn(CH_3)_2$ oder $Zn(C_2H_5)_2$ *Methyl-* u. *Äthylhydrokautschuk* darstellen, die sich auch wie hochmolekulare Paraffin-KW-stoffe verhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 1203—8. Zürich, Techn. Hochsch.) HABERLAND.

F. F. Blicke, *Triphenylfluormethan.* Vf. stellt *Triphenylfluormethan* durch Einw. von $CH_3CO\cdot F$ auf Triphenylcarbinol dar:

$$(C_6H_5)_3\cdot C\cdot OH + CH_3\cdot CO\cdot F = (C_6H_5)_3C\cdot F + CH_3CO\cdot OH$$

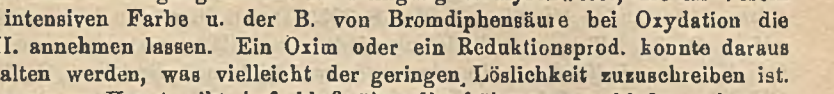
Es ist weniger reaktiv als die entsprechende Cl-Verb. — Ag (selbst. bei 80°), Ag u. Zn zeigen keine Einw. Es kann aus A. umkrystallisiert werden. Beim Schütteln mit W. (12 Stdn.) bleibt es unverändert. Erhitzen mit wss. Lsgg. von NaOH, $AgNO_3$ oder mit Essigsäure führt es in das Carbinol über. In äth. Lsg. wird es durch $ZnCl_2$ quantitativ zu *Triphenylmethan* reduziert. Beim Erhitzen (8 Stdn.) einer Bzl.-Lsg. des Fluorids mit p-Toluidin bildet sich allmählich *Triphenyl-p-toluidin*, aus Chlf. + A., F. 177—178°. Es kondensiert sich nicht mit Bzl. bei Ggw. von $AlCl_3$ zu Tetraphenylmethan. Es reagiert augenblicklich mit einer k. äth. Lsg. von C_6H_5MgBr unter B. einer orangeroten Lsg.; neben Carbinol u. einem roten Öl ist *Triphenylmethyl* darin enthalten. Es reduziert $KMnO_4$ in Aceton augenblicklich; es entsteht dabei Carbinol. Es bildet mit $AlCl_3$ ein rotes Öl, mit $SnCl_2$ u. $FeCl_3$ orangerote u. mit $ZnCl_2$ oder ZnF_2 gelbe Verbb.

Experimentelles. *Acetylfluorid.* Zu 312 g reinem Acetylchlorid in einer dicht zu schließenden kupfernen Flasche gibt man unter Eiskühlung 206 g vorher auf 150° bei vermindertem Druck erhitztes ZnF_2 (aus $ZnCO_3$ u. H_2F_2) im Laufe mehrerer Stdn. Nach 3-tägigem Stehen bei Zimmertemp. dest. man aus einem Bade von 35—40° das Acetylfluorid mit Hilfe einer langen Kolonne, die grob gepulvertes ZnF_2 enthält, ab. Das aus einer kleinen kupfernen Flasche, die ZnF_2 enthält, nochmals durch eine ZnF_2-Kolonne dest. $CH_3CO \cdot F$ geht bei 20—25° über. Ausbeute 40%, bezogen auf CH_3COCl. — *Triphenylfluormethan*, $C_{19}H_{15}F$. Zu einer Suspension von 30 g trockenem Triphenylcarbinol in 150 ccm Bzl. führt man 30 g CH_3COF hinzu. Nach 24 Stdn. ist eine gelbgefärbte Lsg. entstanden. Man bewahrt die Mischung unter häufigem Schütteln der fest verschlossenen Flasche 4 Tage vor Licht geschützt auf. Nachdem die Hauptmenge des Bzl. dann abdest. ist, filtriert man u. fügt zum Filtrat trocknes PAe. Aus PAe. farblose Krystalle, F. 102—104°. Sll. in Bzl., Ä. u. CS_2. (Journ. Americ. Chem. Soc. **46**. 1515—18. Ann. Arbor [Mich.].) SONN.

N. Zelinsky und **G. Pawlow**, *Nicht umkehrbare Katalyse der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.* (I. Mitteilung.) *Cyclohexen*, aus Chlorcyclohexan + alkoh. Kali, Kp. 83,5° (korr.), n_D^{20} = 1,4462 gibt bei der Dehydrogenisationskatalyse mit Pd-Asbest als Katalysator ein Gemisch von Bzl. + Cyclohexan, schon bei 164°. Ein der Umwandlung von Cyclohexen in Bzl. + Cyclohexan, im Sinne der Gleichung $3\,C_6H_{10} = C_6H_6 + 2\,C_6H_{12}$ entsprechendes Gemisch zeigt n_D^{20} = 1,4455. — Auch bei niedrigerer Temp. (130 u. 110°) u. im CO_2-Strom anstatt im H_2-Strom erfolgt unter dem Einfluß von Pd eine Umwandlung von Cyclohexen in Bzl. + C_6H_{12}. — In Abwesenheit von Pd ist Cyclohexen bei 200° im Rohr beständig. — *Cyclohexadien-(1,3)*, Kp. 80,5°, gibt in Ggw. von Pd im CO_2-Strom bei 91° entsprechend $2\,C_6H_6 \leftarrow 3\,C_6H_8 \rightarrow C_6H_{12}$ ein Gemisch von $C_6H_6 + C_6H_{12}$. — Die Dehydrogenisationskurve des Cyclohexens ist dieselbe wie die eines Gemisches von reinem Bzl. + C_6H_{12}. — Die beschriebenen Erscheinungen einer nicht umkehrbaren Katalyse können auch auf die substituierten Cyclohexene u. die teilweise hydrierten Formen mehrkerniger kondensierter KW-stoffe übertragen werden: *Dimethyl-1,4 cyclohexen-3*, aus Dimethyl-1,4-cyclohexanol-4 mit sd. wss. Oxalsäurelsg., Kp. 128,5° (korr.); $D.^{20}_4$ 0,8005; $n_D^{21,5}$ = 1,4457; riecht angenehm, anisähnlich. Gibt im CO_2-Strom bei 140° über palladiniertem Asbest entsprechend $C_8H_{10} \leftarrow 3\,C_8H_{14} \rightarrow 2\,C_8H_{16}$ ein vollständig gesätt. Katalysat. — *Menthen* ebenso bei 175—180° entsprechend $C_{10}H_{14} \leftarrow 3\,C_{10}H_{18} \rightarrow 2\,C_{10}H_{20}$ *Menthan* + *Cymol.* — *Δ^1-Dihydronaphthalin*, Kp. 211—212°, gibt bei 130° ebenso *Naphthalin* + *Tetrahydronaphthalin*: $C_{10}H_{18} \leftarrow 2\,C_{10}H_{10} \rightarrow C_{10}H_{12}$. — Die angeführten Umwandlungserscheinungen ermöglichen es, zu ermitteln, ob die Doppelbindung isomerer KW-stoffe etwa der Seitenkette angehört. Sämtliche Tetra- u. Dihydroderivv. aromat. KW-stoffe werden im Gegensatz zu Verbb. mit Doppelbindungen in der Seitenkette der beschriebenen, nicht umkehrbaren katalyt. Umwandlung fähig sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1066—70.) BUSCH.

Herbert Henstock, *Die Bromverbindungen des Phenanthrens.* Teil III. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 3097; C. **1924**. I. 661.) Sulfonierung von *10-Bromphenanthren* lieferte weder gefärbte Verbb. noch Derivv. der 2-Monosulfosäure (vgl. SANDQUIST, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**. 168; C. **1920**. I. 468). Dagegen ergab Behandlung des K-Salzes dieser Säure mit trockenem Br-Dampf das Salz der *9,10-Phenanthrendibromid-2-sulfosäure* (I.), das bei Erhitzen an Luft 1 Mol. HBr unter gleichzeitiger Aufnahme von O u. Übergang in II. verlor. Ob das Br in 9 oder 10 sich befindet, wurde nicht ermittelt. II. entsteht direkt mit Br-Wasser. — Die früher (Journ. Chem. Soc. London **119**. 59; C. **1921**. III. 165) erwähnte scharlachrote Verb., die aus 2,10-Dibromphenanthren durch sd. alkoh. KOH ent-

steht, gab nach Beseitigung einer Verunreinigung Analysenwerte, die im Verein mit der intensiven Farbe u. der B. von Bromdiphensäure bei Oxydation die Formel III. annehmen lassen. Ein Oxim oder ein Reduktionsprod. konnte daraus nicht erhalten werden, was vielleicht der geringen Löslichkeit zuzuschreiben ist. Die angenommene Konst. gibt Aufschluß über die früher unentschieden gelassene Stellung des Br im *Dibromphenanthren* von F. 161° (l. c.).



Versuchsteil. *Phenanthren-9,10 dibromid-2-sulfosäure* (I.). *K-Salz*, $C_{14}H_8Br \cdot SO_3K$, orangegelb, an Luft rauchend (Entw. von HBr). — *10-Brom-9-oxyphenanthren-2-sulfosäure*, $C_{14}H_9O_4BrS$ (II.), aus dem Ag-Salz mit HCl, körniges Pulver, gibt in wss. Lsg. mit konz. HCl ein mehr oder weniger zähes Gel. *K-Salz*, gelbes, amorphes Pulver (aus W.). *Na-Salz*, bräunlich, hygroskop, leichter l. in W. *Ag-Salz*, kremfarbig, ll. in h., unl. in k. W., an Licht dunkel. *Neutrales Ba-Salz*, $(C_{14}H_8O_4BrS)_2Ba$, braun. *Bas. Ba-Salz*, $C_{14}H_8O_4BrS \cdot Ba \cdot OH$, wl. in W. *Bleisalze*, $(C_{14}H_8O_4BrS)_2Pb$ u. $(C_{14}H_8O_4BrS)_2Pb_3$, gelblichweiß, amorph, unl. in W. *Fe^{III}-Salz*, dunkelbraun, amorph, unl. in W. *NH_4-Salz*, farblos, amorph, l. in h., unl. in k. W. — *9,10-Dibromphenanthren-2-sulfonylbromid*, $C_{14}H_7Br_2 \cdot SO_2Br$, aus dem K-Salz der Bromoxysulfosäure durch PBr_5 u. $POBr_3$ bei 135°, gelbes, amorphes Pulver (aus h. A.), F. 204°. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1296—99. Shrewsbury, School Gardens.) SPIEGEL.

Bernardo Oddo und **G. B. Crippa**, *Über Diskatol.* X. (Gazz. chim. ital. **54**. 339—44. — C. **1924**. I. 2364.) OHLE.

Paul G. Kronacker, *Einwirkung von Schwefelsäure auf einige Aminosäuren und auf die Rückstände von Melassebrennereien.* Der Stickstoff von *Glykokoll*, *Asparagin*, *Asparaginsäure* u. *Glutaminsäure* wird durch h. 95-, 80-, 70- u. 60%ige H_2SO_4 leicht in $(NH_4)_2SO_4$ übergeführt. *Betain* dagegen wird durch h. 95%ige H_2SO_4 nicht vollständig zers., auch Zugabe von $FeSO_4$ scheint ohne Wrkg. zu sein; ebensowenig werden durch Zugabe von $CuSO_4$ (mit oder ohne K_2SO_4) theoret. angenäherte N-Werte erhalten; mit Hg (mit oder ohne K_2SO_4) sind die Resultate gut. *Leucin* verhält sich gegen 66%ige H_2SO_4 wie Glykokoll etc. *Tryptophan*, analog. behandelt, gibt zu niedrige N-Werte. Wahrscheinlich hat in diesem Falle nur der N der Seitenkette reagiert. *Arginin* wird durch h. 66%ige H_2SO_4 nur unvollständig zers., was entweder auf Ringbildung oder auf dem Widerstand der Guanidingruppe zurückzuführen ist. — Vergleichende N-Bestst. mit den Rückständen von Melassebrennereien nach den Methoden von DUMAS, STOLZENBERG u. KJELDAHL einerseits, mit 95 u. 66%iger H_2SO_4 andererseits ergaben, daß diese Rückstände arm an stickstoffhaltigen Prodd. sind. Die Dumassche Methode gab gegenüber der von STOLZENBERG niedrigere N-Werte, Vf. führt dies auf die mögliche Einschließung organ. Substanz in die K-Salze der Rückstände zurück. Durch Erhitzen mit 96%iger H_2SO_4 werden 92% des vorhandenen N in $(NH_4)_2SO_4$ übergeführt; es ist hierbei ein Überschuß an Säure erforderlich. Die analyt. Unters. der bei der Rk. freiwerdenden Gase (Auffangen in KOH) ergab K_2CO_3, K_2SO_3 u. K_2SO_4. — Daß in den Destillationsrückständen der Melassebrennereien der N leichter bestimmbar ist als in Melasse selbst, ist damit zu erklären, daß in der Melasse der N z. T. ringartig gebunden ist, diese Verbb. aber durch die Einw. der Hefe in offenkettige Prodd. übergegangen sind, die in den Destillationsrückständen sich vorfinden, und deren N leicht in $(NH_4)_2SO_4$ überführbar ist. (Bull. Soc. Chim. Belgique **3**. 217—31. Brüssel, Univ.) HABERLAND.

Erich Rosenhauer, *Über eine neue merkwürdige Reaktion des Phenylhydrazins*:

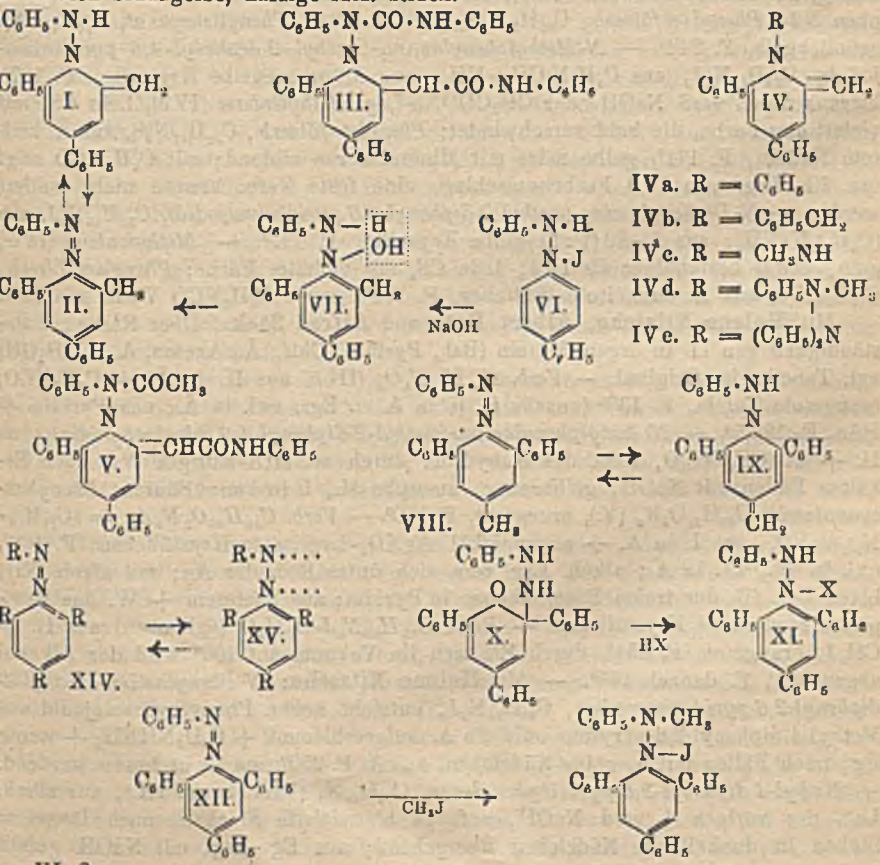
Synthese von Azofarbstoffen aus α-methylsubstituierten Chinolinium- und Indoleniumsalzen. (Vorläufige Mitteilung). (Vgl. S. 337.) Durch Einw. von 3 Mol. $C_6H_5NHNH_2$ auf 1, 2, 3, 3-Tetramethylindoleniumjodid bei 120° entstand neben NH_3 u. $C_6H_5NH_2$ das *Jodid des 2-Benzolazomethylen-1,3-3-trimethylindolins*, $C_{18}H_{20}N_3J$, aus CH_3OH orangerote Prismen, Zers. bei 240°, wl. in W. u. Aceton, l. in CH_3OH. Wird eine h. CH_3OH-Suspension mit NH_4OH versetzt, so entsteht *2-Benzolazomethylen-1,3,3-trimethylindolin*, $C_{18}H_{19}N_3$, aus Lg. rote Rhomben, bläulich glänzend, F. 106—107°, unl. in W., ll. in organ. Mitteln, ohne Zers. destillierbar (vgl. KÖNIG u. MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 144; C. **1924.** I. 775.) Ein orangeroter Farbstoff wurde entsprechend erhalten aus Chinaldinjodäthylat + $C_6H_5NHNH_2$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 1192—94. Erlangen, Univ.) HABERLAND.

R. F. Hunter, *Studien über die Reaktionen der Aminogruppe in 4'-Amino-1-phenyl-5-methylbenzothiazol.* Teil IX *Azofarbstoffe aus Nitrodehydrothiotoluidin.* (VIII. vgl. S. 336.) Die aus diozotiertem Nitrodehydrothiotoluidin dargestellten, nachstehend genannten Farbstoffe wiesen gegenüber den früher aus der nicht nitrierten Verb. hergestellten keine Verbesserungen auf. — *Nitrodehydrothiotoluidinazoresorcin*, dunkler gefärbt als die nicht nitrierte Verb., l. in h. Eg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 tiefrot, in NaOH rot. — *Nitrodehydrothiotoluidinazo-α-naphthol*, dunkelrot; Lsg. in konz. H_2SO_4 tief schwarz, grünlich fluoreszierend; wl. in CH_3COOH; mit NaOH braune Suspension. — *Nitrodehydrothiotoluidinazo-β-naphthol*, rot; Lsg. in konz. H_2SO_4 tief braun; Verh. gegen CH_3COOH u. NaOH wie voriges. — *Nitrodehydrothiotoluidinazosalicylsäure*, mit konz. H_2SO_4, HNO_3, HCl oder NaOH rote Lsgg. oder Suspensionen gebend. (Chem. News **128.** 414—16.) HABERLAND.

Wilhelm Schneider, *Über Pyridinarylimine.* I. (Vgl. SCHNEIDER u. SEEBACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54.** 2285; C. **1922.** I. 40 u. SCHNEIDER u. ROSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55.** 2775; C. **1922.** III. 1193.) Die von SCHNEIDER und SEEBACH dargestellte blaue Anhydrobase, die auf Grund neuerer Unterss. (vgl. u. a. SCHNEIDER u. ROSS, l. c.) die Konst. einer *α-Methylendihydroverb.* (I) haben muß, kann auch auf Grund der vorliegenden Ergebnisse in einer tautomeren Form (II) reagieren. Für die Struktur I spricht, daß durch Anlagerung von 2 Mol. C_6H_5NCO eine Verb. vom Typus III entsteht. Wie echte Methylendihydrocyclamine (vgl. SCHNEIDER, GÄRTNER u. JORDAN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57.** 522; C. **1924.** I. 1932) reagieren auch die neu dargestellten Basen IVa—e mit CS_2, C_6H_5NCS und C_6H_5NCO unter B. von krystallisierten Additionsprodd., von denen die CS_2-Verbb. rot bis violett gefärbt sind. Von der blauen Base I. wurde mit CS_2 schon früher (vgl. SCHNEIDER u. SEEBACH) eine rote Verb. erhalten; die Rk. geht jedoch, ebenso wie mit C_6H_5NCS, langsamer vonstatten als mit den Anhydrobasen IVa—e; die Zus. der erhaltenen Verbb. konnte noch nicht festgestellt werden. Durch B. eines Nitrosoderiv. aus I. konnte die NH-Gruppe nicht nachgewiesen werden, da mit HNO_2 ein amorphes Prod. nicht eindeutiger Zus. entstand. Einw. von $(CH_3CO)_2O$ auf I. gab eine Verb., die ihren Eigenschaften nach als Methylendihydropyridinverb. aufzufassen ist; sie gab mit C_6H_5NCO eine Verb. der Formel V. — Für die Struktur II. der Anhydrobase spricht ihr Verh. gegen CH_3J. Hierbei entsteht das der blauen Base entsprechende Pyridiniumjodid u. das CH_3J-Additionsprod. selbst, das mit IVd ident. ist. Die Entstehung von IVd auf diesem Wege ist mit Hilfe von I. schwierig zu erklären. Eine Verb. der Struktur II. kann entstehen aus dem Pyridiniumjodid (VI) über VII. durch Abspaltung von H_2O, bevor Umlagerung zur Pseudobase u. H_2O-Abspaltung mit der CH_3-Gruppe eintritt. Verbb. der Konst. II. würden einer bisher noch unbekannten Gruppe, den *Pyridinimiden*, entsprechen. Eine den Verbb. I. u. II. entsprechende Anhydrobase wurde auch aus *Methyl-4-diphenyl-2,6-pyriliumjodid* erhalten, sie gleicht in ihrem Verh. vollkommen der isomeren Base I. bezw. II. u. entspricht den Formeln VIII. u. IX.

Das früher von SCHNEIDER u. SEEBACH erhaltene Umsetzungsprod. aus Triphenyl-2,4,6 pyryliumjodid + $C_6H_5NHNH_2$ besteht, wie sich jetzt gezeigt hat, aus *Phenylhydrazinjodid* u. *Pyranolphenylhydrazid*, dem Vf. einstweilen Konst. X. gibt. Beim Kochen von X. mit Eg. oder HCOOH entsteht wahrscheinlich das isomere *β-Hydrazid*, daneben aber auch das *Pyridiniumsalz* (XI.). Die Eg.-Lsg., mit Alkali versetzt, liefert wieder eine blaue Anhydrobase: *Triphenyl 2,4,6-pyridinphenylimin* (XII.); mit CH_3J gibt diese Verb. *N-Methylphenylaminotriphenylpyridiniumjodid* (XIII.), das auch direkt aus dem Triphenyl-2,4,6-pyryliumsalz + $C_6H_5N(CH_3)\cdot NH_2$ erhalten werden kann. Die Triphenylbase gleicht in ihrem Verh. gegen Säuren (z. B. von quartären Pyridiniumsalzen) u. gegen ammoniakal. $AgNO_3$ (komplexes Ag-Salz) den Methyldiphenylbasen, unterscheidet sich von ihnen jedoch bezüglich ihres Verh. gegen CS_2 u. C_6H_5NCO. Mit letzterem bildet sich anscheinend nur ein rockeres Additionsprod.; in CS_2 ist die Triphenylbase mit blauer Farbe l., die Farbe geht allmählich in gelb (bei den Methyldiphenylpyridiniminen in rot) über. Dieser Unterschied ist dadurch bedingt, daß XII. nicht in einer tautomeren Form reagieren kann. Auch in anderen organ. Lösungsmm. zeigt die Triphenylbase ein anderes Verh. als die Methyldiphenylbasen.

Es liegt nahe, in den Pyridiniminen je eine freie Valenz an den beiden N-Atomen anzunehmen oder eine Valenztautomerie im Sinne der Formeln XIV. u. XV. Gegen O_2 sind die Basen jedoch wenig empfindlich. NO wird aber reichlich absorbiert, indem sich braungelbe, harzige MM. bilden.



Versuche. Mit **Wilhelm Doehnhardt** und **Otto Süßenguth.** *N-Phenylmethyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumjodid*, $C_{24}H_{20}NJ$, aus Methyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumjodid in Bzl. aufgeschlämmt + $C_6H_5NH_2$, aus sd. W. F. 243°, ll. in h. A.; aus alkoh. Lsg. + konz. NaOH (1 : 3) freie *Methylenbase IVa* als rotbrauner Nd., beim Trocknen schwarz werdend; frisch gefällte Base ist l. in verd. Mineralsäuren unter B. des Pyridiniumsalzes; frisch gefällt auch l. in Ä. Lsg. in CS_2 violettrot, hieraus durch Ä. *CS_2-Verb. von IVa, Verb.* $C_{50}H_{40}O_2N_2S_3$ (?), dunkelrotes Pulver, F. 200°, spaltet beim Aufbewahren H_2S ab, bildet mit Mineralsäuren hellgelbe oder braune Salze, die durch W. leicht zersetzbar sind; Perchlorat gelb, amorph, F. 170° (vorher Sintern). — *Phenylsenfölverb.* von IVa, $C_{31}H_{24}N_2S = C_{24}H_{19}N \cdot C_7H_5NS$, aus Ä. rote Nadeln, mit Mineralsäure gelbe, leicht hydrolysierbare Salze bildend, gegen h. Säuren u. Alkalien beständig. — *Phenylisocyanatverb.* von IVa, $C_{31}H_{24}ON_2$, aus Ä. ziegelrote Prismen, F. 233°, von $KMnO_4$ sofort oxydiert, in Ggw. von Säuren (Salzb.) nur langsam oxydiert. — *N-Benzoyl-(methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumjodid)*, $C_{31}H_{22}NJ$, aus $C_6H_5CH_2NH_2$, aus A. gelbe rhomb. Blättchen, F. 212°, wl. in W. u. Bzl. Hieraus *Methylenbase IVb*, gelbbraun, amorph; äth. Lsg. + CS_2 gibt rote, amorphe, S-haltige Verb. — *Phenylsenfölverb.* von IVb, $C_{32}H_{26}N_2S$, rote Nadeln, F. 193°; *Phenylisocyanat*, $C_{32}H_{26}ON_2$, aus Ä. fleischrote Nädelchen, F. 195°. — *N-Methylamino-(methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumjodid)*, $C_{19}H_{19}N_3J$, aus Methylhydrazin; aus A. gelbe prismat. Nadeln; aus W. F. 180°. Hieraus *Methylenbase* (IVc), harzig, gelbbraun, sehr veränderlich; äth. Lsg. + CS_2 gibt fahl violettroten, amorphen Nd.; *Phenylsenfölverb.*, $C_{26}H_{25}N_3S$, gelb, F. 164°; *Phenylisocyanat*, $C_{26}H_{23}ON_3$, grünlichgelb, F. 242°. — *N-Methylphenylamino-(methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumjodid)*, $C_{25}H_{23}N_3J$, aus $C_6H_5N(CH_3) \cdot NH_2$, aus A. orangegelbe Krystalle, F. 167°, hieraus durch verd. NaOH oder CH_3COONa-Lsg. *Methylenbase* (IVd), l. in CS_2 mit violetttroter Farbe, die bald verschwindet; *Phenylsenfölverb.*, $C_{32}H_{27}N_3S$, aus Ä. hellrote Nadeln, F. 171°, gelbe Salze mit Mineralsäuren bildend; mit C_6H_5NCO zeigt die äth. Lsg. von IVd Farbenumschlag, eine feste Verb. konnte nicht isoliert werden. — *N-Diphenylamino-(methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumjodid)*, $C_{30}H_{25}N_3J$, aus $(C_6H_5)_2N \cdot NH_2$; aus A.-Ä. (1 : 2) gelbe Krystalle, F. 137°. — *Methylenbase* (IVe), gelb, etwas beständiger als IVd, l. in CS_2 mit violetter Farbe; *Phenylsenfölverb.*, $C_{37}H_{29}N_3S$, aus Ä. dunkelrote Blättchen, F. 124°; gegen C_6H_5NCO Verh. wie IVd.

Mit **Helene Nitzsche, Albert Roß** und **Alfred Sack.** Über Farbe u. Beständigkeit von II. in organ. Mitteln (Bzl., Pyridin, Chlf., Ä., Aceton, A. u. CH_3OH) vgl. Tabelle im Original. — *Verb.* $C_{38}H_{30}N_4O_2$ (III.), aus II. in Ä. + C_6H_5NCO, orangerote Tafeln, F. 130° (unscharf), ll. in A. u. Eg., swl. in Ä.; aus Pyridin + PAe. F. 128,5°. — *N-Acetylphenylamino-(methyl-2-diphenyl-4,6-dihydropyridin)*, aus II. + w. $(CH_3CO)_2O$, Zers. des Anhydrids durch sd. HCl-haltiges W., nach Erkalten Fällen mit NaOH, gelbbraune, amorphe M., l. in konz. Säuren; *Phenylisocyanatverb.*, $C_{33}H_{27}O_2N_3$ (V.), orangerot, F. 150°. — *Verb.* $C_{48}H_{40}O_3N_5Ag = (C_{24}H_{50} \cdot N_2)_2AgNO_3$, aus I. in A. + ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg., rote Krystallchen, F. 168°, unl. in W., wl. in A.; alkoh. Lsg. zers. sich unter Red. des Ag; mit alkoh. NH_3 blaue Lsg. (B. der freien Base), ebenso in Pyridin; aus letzterem + W. das Komplexsalz als rote Krystallchen. — *Verb.* $C_{34}H_{33}N_4J \cdot C_2H_6O$ (vgl. oben) aus II. + CH_3J, orangerot, F. 154°, durch Erhitzen im Vakuum auf 100° wird der Alkohol abgegeben, F. danach 167°. — Mit **Helene Nitzsche:** *N-Phenylamino-(methyl-4-diphenyl-2,6-pyridiniumjodid)*, $C_{24}H_{21}N_2J$, entsteht neben Phenylhydrazinjodid aus Methyl-4-diphenyl-2,6-pyryliumjodid (in A. aufgeschlämmt) + $C_6H_5NHNH_2$ + wenig Eg., nach Fällen mit Ä. gelbe Nädelchen, aus A. F. 200°, am Licht braun werdend. — *Methyl-4-diphenyl-2,6-pyridinphenylimin*, $C_{24}H_{20}N_2$ (VIII. bezw. IX.), aus alkoh. Lsg. des vorigen + verd. NaOH, anfangs blauviolette Flocken, nach längerem Stehen in dunkelblaue Nädelchen übergehend; aus Eg.-Lsg. mit NaOH gefällt

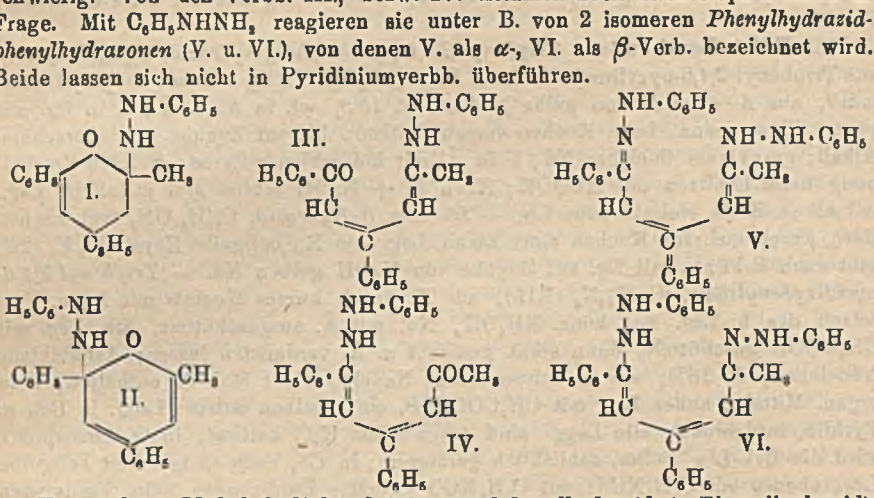
F. 101°, l. in organ. Mitteln mit tiefblauer bis violetter Farbe; Verh. wie I. bezw. II. Mit CS_2 rote Lsg.; äth. Lsg. von VIII. + C_6H_5NCS oder C_6H_5NCO orangerot. — *Phenylisocyanatverb.*, organgefarbene Tafeln, F. 152°. Ag-Salz der Base dunkelrot, F. 172°.

Mit **Edith Leutheußer.** *Triphenyl-2,4,6-pyranolphenylhydrazid*, $C_{29}H_{24}ON_2$ (X.), aus Triphenyl-2,4,6-pyryliumjodid in h. Bzl. + $C_6H_5NHNH_2$, neben Phenylhydrazinjodid, aus A. oder Aceton gelbe Nadeln, F. 162°, wl. in A. u. Ä; l. in Eg. mit blauer Fluorescenz, beim Kochen verschwindend; hierauf Zugabe von überschüss. Alkali; graublauer flockiger Nd., l. in Ä. mit indigoblauer Farbe; dieselbe Erscheinung beim Erhitzen mit HCOOH; X. in A. + NaOH erhitzt gibt grünliche Lsg., mit alkoh. KOH violettbraune Lsg. — *Isomeres β-Hydrazid*, $C_{29}H_{24}ON_2$ (vgl. nächst. Ref.), durch mehrstd. Kochen einer alkoh. Lsg. von X., hellgelbe Krystalle, F. 126°, gibt nach Erhitzen mit Eg. auf Zugabe von NaOH gelben Nd. — *Triphenyl-2,4,6-pyridinphenylimin*, $C_{29}H_{22}N_2$ (XII.), aus X. durch kurzes Kochen mit Eg u. Versetzen der h. Lsg. mit konz. NH_4OH, Nd. mit Ä. ausgeschüttelt, äth. Lsg. mit CH_3COOH geschüttelt, dann alkal. gemacht u. Ä, verdunsten lassen; dunkelblaue Nädelchen, F. 182°; aus A. schwarzblaue Nadeln, die 1 Mol. A. enthalten, l. in organ. Mitteln, außer Lg., mit CH_3COOH B. eines gelben Salzes; Lsgg. in Bzl. u. Pyridin indigoblau; alle Lsgg. sind (auch beim Kp.) haltbar; in O_2-Atmosphäre wird die Bzl.-Lsg. heller, schließlich gelbbraun; in CS_2 nach einiger Zeit hellgelbe Lsg., ebenso mit C_6H_5NCS; mit C_6H_5NCO sofortige Entfärbung; beim Verdunsten des Ä. Rückb. von XII.; mit Säuren entstehen die gelben N-Phenylaminopyridiniumsalze; konz. alkoh. Lsg. + CO_2 gibt nach Entfärbung bald farblose Krystalle (ein Dicarbonat?), l. in CH_3COOH unter Gasentw., mit Alkali Rückb. von XII. — Ag-Salz von XII. violett, F. 167°. — *N-Phenylamino-(triphenyl-2,4,6-pyridiniumjodid)*, $C_{29}H_{25}N_2J$ (XI.), aus A. hellgelbe Nädelchen, F. 161°, im Licht blaugrün werdend. — *N-Methylphenylamino-(triphenyl-2,4,6-pyridiniumjodid)*, $C_{30}H_{25}N_2J$ (XIII.), aus A. gelbes Krystallpulver, F. 136°, alkoh. Lsg. + konz. Alkali gibt dunklen grünlichgelben Nd., herrührend vom dem Imin entsprechenden Pyridiniumjodid. Ist diese Beimengung durch öfteres Umkrystallisieren entfernt, so gibt XIII. mit Alkali schwach gelblichen Nd., anscheinend die *Pseudobase*, diese aus A. farblose Krystalle, *Verb.* $C_{30}H_{26}ON_2$ (anscheinend den β-Phenylhydraziden entsprechendes ringoffenes Phenylhydrazid), F. 160°, mit Phenylhydrazin (in A. oder Eg.), gelbe Nadeln, *Hydrazon*, gebend.

Verh. der Basen gegen NO vgl. oben. Verb. II. in Bzl. mit NO behandelt absorbiert anfangs sehr langsam 1 Mol NO (Lsg. braunschwarz), dagegen raschere Absorption unter Aufhellen der Lsg. (gelbbraun) bis $2^1/_2$ Mol. NO gebunden sind, Abscheidung einer gelben, harzigen M., weitere NO-Aufnahme sehr träge, ein Absorptionsmaximum war nicht feststellbar. (LIEBIGS Ann. **438.** 115—46. Jena, Univ.) HABERLAND.

Wilhelm Schneider und **Wilhelm Müller**, *Die Reaktion der Pyryliumverbindungen mit Phenylhydrazin.* (Vgl. vorst. Ref.) Die Erfahrungen über Einw. von $C_6H_5NHNH_2$ auf Pyryliumverbb., die nicht in allen Fällen zu Pyridiniumsalzen führt, veranlaßten Vff., die Umsetzung von *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyryliumsulfoacetat* (vgl. die vorher zitierte Literatur) mit $C_6H_5NHNH_2$ genauer zu verfolgen. Es ergab sich, daß als erstes Reaktionsprod. eine als *Pyranolphenylhydrazid* (*α-Phenylhydrazid*) aufzufassende Verb. (I. bezw. II.) entsteht. Sie ist sehr leicht veränderlich; beim Lösen in k. Eg. wird sie zum Teil gespalten unter Rückbildung der *Pyryliumverb.*, zum Teil entsteht *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyridiniumsalz.* In h. Eg. wird fast nur dieses letztere Salz gebildet. Mit alkoh. KOH geht I. bezw. II. direkt über in *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyridinphenylimin* (Formel II. des vorst. Ref.). Bei längerem Kochen mit A. entsteht aus I. bezw. II. eine isomere, als *β-Phenylhydrazid* (III. bezw.

IV.) bezeichnete Verb., die viel beständiger ist. Sie läßt sich nicht zum Pyrylsalz aufspalten. Die Überführung in ein Pyridiniumsalz, bezw. Pyridinimin gelingt nur schwierig. Von den Verbb. III., bezw. IV. kommen noch desmotrope Formen in Frage. Mit $C_6H_5NHNH_2$ reagieren sie unter B. von 2 isomeren *Phenylhydrazidphenylhydrazonen* (V. u. VI.), von denen V. als α-, VI. als β-Verb. bezeichnet wird. Beide lassen sich nicht in Pyridiniumverbb. überführen.



Versuche. *Methyl-2-diphenyl-4,6-pyranolphenylhydrazid* (α-Phenylhydrazid), $C_{24}H_{22}ON_2$ (I. bezw. II), aus oben genanntem Sulfoacetat in A. + $C_6H_5NHNH_2$ (bei gewöhnlicher Temp.), aus Aceton gelbe Nadeln, F. 119°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in Aceton, h. A. u. Bzl.; ll. in Eg. (vgl. oben); erwärmte Eg.-Lsg. nach Erkalten mit wss. Na-Acetat versetzt, gibt blauviolettes *Pyranhydron* (vgl. SCHNEIDER u. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54.** 1484; C. **1921.** III. 474), das durch Ausschütteln mit Ä. entfernt wird; aus der wss. Lsg. + NaOH erhält man das blaue *Pyridinimin*. Überführung von I. bezw. III. in das *Pyridiniumjodid* durch Kochen des α-Hydrazid in Eg. u. Zugabe von KJ-Lsg., aus A. gelbe Krystalle, F. 200°; äth. Lsg. des Hydrazids + konz. HCl gibt das gelbe *Pyridiniumchlorid*, F. 222°. Aus unveränderter alkoh. Lsg. von I. bezw. II. können die Verbb. durch Na-Acetat oder verd. NaOH gefällt werden. In alkoh. NaOH bleibt die Verb. einige Zeit beständig, geht dann aber bald in die blaue Anhydrobase über. — *β-Phenylhydrazid*, $C_{24}H_{22}ON_2$ (III. bezw. IV.), aus der α-Verb. durch mehrstdg. Kochen mit A., gelbbraune Krystalle, F. 115°, ll. in Ä., Aceton, A., unl. in W.; alkoh. Lsg. mit NaOH erwärmt bildet keine blaue Anhydrobase; diese entsteht erst mit C_2H_5ONa. — *α-Phenylhydrazidphenylhydrazon*, $C_{30}H_{26}N_4$ (V.), aus I. + $C_6H_5NHNH_2$ in sd. A.; aus A. hellorangefarbige Nadeln, F. 130°; entsteht auch aus dem Pyryliumsulfoacetat beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin; ll. in h. A., Bzl., Aceton, Eg., l. in konz. H_2SO_4 mit tiefvioletter Farbe. — *β-Phenylhydrazidphenylhydrazon*, $C_{30}H_{26}N_4$ (VI.), aus III. bezw. IV. in A. + $C_6H_5NHNH_2$ + Eg., es entsteht ein Gemisch der α- u. β-Verb., letztere aus Aceton citronengelbe Nadeln, F. 178°, wl. in A., Verh. wie voriges. (LIEBIGS Ann. **438** 147—54. Jena, Univ.) HABERLAND.

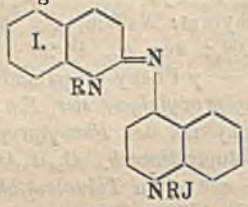
Julius v. Braun, Georg Blessing und **Robert Sidney Cahn**, *Über einen neuen Weg in die Isochinolin- und deren ringhomologe Reihe.* Salzsaures *N-β-Phenyläthylglycin* gibt mit NaOH u. Benzolsulfochlorid das *N-Benzolsulfoderiv.*, $C_{18}H_{17}O_4NS$; ll. in A., wl. in Bzl., F. 122°. — Gibt in Nitrobenzol mit PCl_5 u. $AlCl_3$ *Benzolsulfotetrahydroisochinolin*, $C_{15}H_{15}O_2NS$, aus A., F. 154°. Gibt mit konz. HCl bei 120° oder mit Na u. Amylalkohol *Tetrahydroisochinolin.* — *β-m-Tolyläthylamin* (2 Mol.) gibt in Ä. mit Bromessigester (1 Mol.) den *Ester* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, Kp.$_{11}$ 165—167°, gibt beim Eindampfen mit konz. HCl das Chlor-

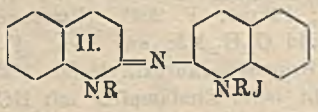
bydrat des *N-β-m-Tolyläthylglycins*, $C_{11}H_{15}O_2NCl$, ll. in W., A., F. 212—214°. *Benzolsulfoverb.*, $C_{17}H_{19}O_4NS$, aus h. Bzl. + PAe., F. 105—106°. Gibt in Nitrobenzol mit PCl_5 u. $AlCl_3$ *methyliertes Benzolsulfotetrahydroisochinolin*, $C_{16}H_{17}O_2NS$, aus A., F. 102°. Gibt beim Verseifen *6-Methyltetrahydroisochinolin*, $C_{10}H_{15}N$; $Kp._{11}$ 110°; $Kp._{758}$ 255—256°; $D.^{8}_{4}$ 1,0235. Chlorhydrat: Nadeln, aus A., F. 195 bis 197°; Pikrat: F. 205°; Nitrosoverb. $C_{10}H_{14}ON_2$: aus A., F. 98°; quartäres Methyljodid $C_{12}H_{18}NJ$: aus A.-Ä., F. 144—145°. — γ Phenylpropylamin (2 Mol.) gibt mit Bromessigsäureäthylester (1 Mol.) *N-Phenylpropylglycinester*, $Kp._{11}$ 167 bis 170°; gibt beim Eindampfen mit HCl das Chlorhydrat des *Phenylpropylglycins*, $C_{11}H_{16}O_2NCl$, ll. in A., zers. sich bei 201°. *p-Toluolsulfoverb.*, $C_{18}H_{21}O_4NS$, aus Bzl.-PAe., F. 98—100°. Gibt mit PCl_5 u. $AlCl_3$ wie oben *Toluolsulfohomotetrahydroisochinolin*, $C_{17}H_{19}O_2NS$, aus W. + A., F. 135°. Gibt beim Verseifen *as-Homotetrahydroisochinolin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 908—12. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

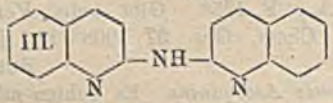
Frances Mary Hamer, *Die Synthese eines Azocyanins*. Es schien möglich, Analoge der Cyaninfarbstoffe herzustellen, in denen die Bindung zwischen den Chinolinkernen statt durch CH durch ein N bewirkt wird u. die als Azocyanine bezeichnet werden können. So würden z. B. dem Isocyanin u. ψ-Isocyanin *1,1'-Dialkyl-2,4'-azocyaninjodid* (I.) u. *1,1'-Dialkyl-2,2'-azocyaninjodid* (II.) entsprechen. I. konnte nicht durch einfachen Ersatz des Chinaldinmethojodids bei der Isocyaninkondensation durch *2-Aminochinolinmethojodid* erhalten werden, da dieses zu wenig reaktionsfähig ist, *2 Aminochinolin* selbst ist reaktionsfähiger. Es liefert mit *2-Chlorchinolin* das Chlorhydrat des *2,2-Dichinolylamins* in 2 Formen (III. u. IV.), von denen IV. durch Erhitzen von III. entsteht. Die von DIEPOLDER (Journ. f. prakt. Ch. [II] **106**. 41; C. **1924**. I. 1671) an dessen angeblichem Monomethojodid beobachteten Erscheinungen sind anders, als von ihm geschehen, zu interpretieren. Es entstehen bei Einw. von CH_3J auf das Dichinolylamin 2 Jodide, $C_{18}H_{14}N_3J$ u. $C_{20}H_{18}N_3J$, in äquimolekularem Verhältnis. Das erste ist das Jodhydrat des Dichinolylamins selbst, da dieses daraus durch NaOH entsteht, das zweite das Azocyanin II. Man muß annehmen, daß das zunächst entstehende Methojodid (V.) leicht HJ abspaltet, das sich mit einem zweiten Mol. Dichinolylamin zum Jodhydrat vereinigt, während das restierende *1-Methyldihydrochinolenyl-2-chinolyl-2'-imin* (VI.) mit überschüssigem CH_3J die Verb. II. bildet. — Das Acetylderiv. des 2,2-Dichinolylamins wurde in sein Dimethosulfat u. Monomethojodid verwandelt. Das quaternäre Sulfat lieferte mit NaOH die Verb. VI. mit 54% Ausbeute, woraus mit HJ das Dichinolylaminmethojodid entstand, mit HCl das entsprechende Chlorid; dieses wahre Methojodid des 2,2' Dichinolylamins wird durch Alkali langsam wieder in XI. verwandelt. — Die Verb. II. ist eine Mischung von roten u. gelben Krystallen, die bei Erhitzen verschiedene Farbenwechsel zeigen, dann zusammen schmelzen u. gleiche Absorptionsspektra haben. Es kann ein Fall von geometr. Isomerie vorliegen, da jede Modifikation beim Umkrystallisieren hauptsächlich Krystalle der eigenen Art liefert. Die Verb. ist in Lsg. blaßgelb mit blauer Fluorescenz, wird durch Säuren nicht, wie die Cyanine, entfärbt u. hat keine Wrkg. auf die photograph. Platte. Der Ersatz von CH durch N hat im Absorptionsspektrum eine Verschiebung der Bänder zum brechbareren Teil des Spektrums bewirkt, während beim Übergang von der Diphenylcarbinolreihe zu den Indaminen der gleiche Ersatz den entgegengesetzten Einfluß ausübt. Vergleich von *p-Dimethylaminobenzylidenchinaldinäthojodid* u. dem *p-Dimethylaminoanil des Chinaldinäthojodids* zeigte, daß hier der gleiche Ersatz zur Verbreiterung des Bandes, Schwächung seiner Intensität u. Verschiebung nach Rot führt.

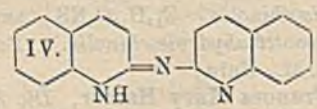
Versuche. *4-Cyanchinolin*, $C_{10}H_6N_2$, hat F. 103—104°, nachdem es bei 101° zähflüssig wurde. Es liefert mit sd. 70%ig. H_2SO_4 76%ig. Ausbeute an reiner

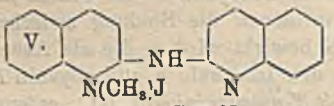
Cinchoninsäure. — *Cinchonamid* wurde nach Analogie der Darst. von Chinaldinamid besser als nach Wenzel (Monatshefte f. Chemie 15. 453 [1894]) erhalten. — *4-Aminochinolin* wurde durch Zusatz des vorst. Amids zu eiskalter KBrO Lsg. ohne Nebenprod. gewonnen. Sein *Methojodid* hat F. 228° nach vorheriger Erweichung.

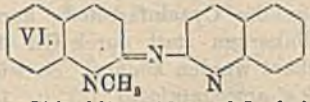












— *2-Aminochinolin*, $C_9H_8N_2$, entsprechend aus Chinaldinamid, zähfl. bei 129°, F. 131,5°. — *2,2'-Dichinolylamin*, $C_{18}H_{13}N_3$ (III. u. IV.), a) strohgelbe Nadeln, F. 151 bis 154°, bei langsamem Erhitzen wieder fest bei 159°, dann F. 170°; b) orangefarbene kompakte Krystalle, F. 170°; ll. in Bzl., Ä., Chlf., unl. in W. *Monochlorhydrat*, hellgelb, wl. in W. (neutral), A. u. verd. HCl, bis 300° nicht geschm. *Monojodhydrat*, blaßgelbe Krystalle, bis 300° nicht geschm., swl. in W. u. A. *Dinitrat*, blaßgelb, F. 240°, dann heftige Zers. *Sulfat*, viel leichter l. in verd. Säure als die anderen Salze. — *Acetyl-2,2'-dichinolylamin*, $C_{20}H_{15}ON_3$, fast farblose Nadeln (aus Spiritus), F. 192—193°. — *Acetyl-2,2-dichinolylamindimethosulfat*, $C_{22}H_{21}O_5N_3S$, F. unbestimmt, je nach Schnelligkeit des Erhitzens. — *Acetyl-2,2'-dichinolylaminmonomethojodid*, $C_{21}H_{18}ON_3J$, orangefarben, zähfl. bei ca. 170°, F. ca. 260°, leichter l. in A. als in W., ll. in Chlf., wl. in Bzl., unl. in Ä. — *1-Methyldihydrochinolenyl-2-chinolyl-2'-imin*, $C_{19}H_{15}N_3$ (VI.), kanariengelbe Krystalle (aus PAe.), F. 116°. — *2,2'-Dichinolylaminmethojodid*, $C_{19}H_{16}N_3J$, F. unbestimmt, bei Krystallisation aus W. oder absol. Ä. geschwärzt. — *2,2'-Dichinolylaminmethochlorid*, $C_{19}H_{16}N_3Cl$, blaßgelb, F. ca. 110—125°, leichter l. in A. als in W., ll. in Chlf. — *1,1'-Dimethyl-2,2'-azocyaninjodid*, $C_{21}H_{18}N_3J$ (II.); beide Formen haben F. 278 bis 285° (je nach Schnelligkeit des Erhitzens), Zers. etwas früher. (Krystallograph. Angaben von A. Hutchinson). (Journ. Chem. Soc. London 125. 1348—57. Cambridge, Univ.) Spiegel.

Praphulla Chandra Guha und Satish Chandra De, *Eine neue Methode zur Darstellung von Thiocarbohydrazid: Mono- und Dithio-p urazine. Thiocarbohydrazid* entsteht durch Kondensation von 2 Moll. Hydrazinhydrat u. 1 Mol. Xanthogensäureäthylester in A. nach der Gleichung:

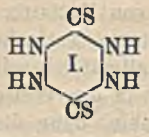
$$C_2H_5O\cdot CS\cdot SC_2H_5 + 2N_2H_4 = SC(NH\cdot NH_2)_2 + C_2H_5OH + C_2H_5\cdot SH.$$

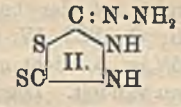
Thiocarbohydrazid u. *Carbohydrazid* reagieren mit *Thiocarbimiden* unter B. von Bisthiocarbamylderivv. (X = S oder O):

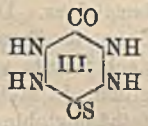
$$XC(NH\cdot NH_2)_2 + 2RCNS = XC(NH\cdot NH\cdot CS\cdot NHR)_2.$$

Mit *K-Xanthogenat* reagiert Thiocarbohydrazid unter B. einer Verb. $C_2H_4N_4S_3$, die saure Eigenschaften hat, ein Disilbersalz u. einen Dibenzyläther, aber kein Benzylidenderiv. liefert, der deshalb die Formel des *Dithio-p-urazins* (I.) zugeschrieben wird, während das schwach bas. angebliche Dithio-p-urazin von Purgotti u. Vigano wahrscheinlich *Thiodiazol* (II.) ist, da es ein Mono-Ag-Salz

u. ein Benzylidenderiv. bildet. — *Monothio-p-urazin* (III.) wurde sowohl durch Einw. von Carbamid auf Thiocarbohydrazid, als auch durch Einw. vonK-Xanthogenat auf Carbohydrazid gewonnen.







Thiocarbohydrazid, Zers. 170° mit Entw. von H_2S u. NH_3, l. in kaust. Alkalien, NH_4OH u. Mineralsäuren, unl. in den meisten organ. Lösungsmm., gibt unl. Ba- u. Cu-Salze, reduziert ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. in der Kälte. *Diacetylderiv.*, $C_5H_{10}O_2 \cdot N_4S$, sehr hygroskop., F. 180—181°, l. in allen organ. Lösungsmm. — *Dimethylendithiocarbazid*, $C_3H_6N_4S$, aus dem vorigen u. CH_2O, Krystalle (aus A.), F. 204—205° (Zers.), unl. in den meisten organ. Mitteln. — *Carbohydraziddicarbothiophenylamid*, $C_{15}H_{16}ON_6S_2$, F. 208—209°. — *Carbohydraziddicarbothio-p-tolylamid*, $C_{17}H_{20}ON_6S_2$, F. 215—216°. — *Thiocarbohydraziddicarbothiophenylamid*, $C_{15}H_{16}N_6S_3$, F. 199°. — *Thiocarbohydraziddicarbothio-p-tolylamid*, $C_{17}H_{20}N_6S_3$, F. 201°. — *Dithio-p-urazin*, $C_2H_4N_4S_2$ (I.), F. 202—203°, unl. in organ. Lösungsmm., mäßig l. in h. W. *Ag-Salz*, $C_2H_2N_4S_2Ag_2$, stumpfgelb. *Dibenzyläther*, $C_{16}H_{16}N_4S_2$, Krystalle (aus A.), F. 142°. — *Disulfid* aus der vorigen Verb. durch J, $C_2H_2N_4S_2$, F. 218° (Zers.), unl. in organ. Mitteln. — *Monothio-p-urazin*, $C_2H_4ON_4S$ (III.), F. 238° (Zers.). — *p-Urazin*, $C_2H_4O_2N_4$, aus Carbohydrazid u. Carbamid, F. 264—265°. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1215—18. Dacca [Bengalen], Univ.) SPIEGEL.

Z. Gruzewska, *Einige physikalisch-chemische Eigenschaften des Laminarins.* Laminarin hat typ. kolloidale Eigenschaften. Von den bei ultramkr. Betrachtung sichtbaren Teilchen verschiedener Größe haben die kleinsten Brownsche Schwingungen, die durch A. u. Alkalien gehemmt werden. A. fällt Laminarin, Alkalien verursachen bei Zusatz von A. u. Ä. gelegentlich Krystallisation rechteckiger Tafeln. Spontane Ausflockung im Laufe der Zeit ist vielleicht durch Polymerisation bedingt, sie wird durch O_2 oder HCl beschleunigt. Als Sol dialysiert Laminarin langsam durch Collodiummembranen. (Bull. de la soc. de chim. biol. **5**. 216—26. 1923. Paris, Sorbonne; Ber. ges. Physiol. **25**. 7. 1924. Ref. RHODE.) SPIEGEL.

Ray Campbell und Walter Norman Haworth, *Synthese des Amygdalins.* (Vgl. HAWORTH u. WYLAM, Journ. Chem. Soc. London **123**. 3120; C. **1924**. I. 1508.) *Heptaacetyl-β-bromgentiobiose*, durch gleichzeitige Bromierung u. Acetylierung von Gentiobiose (Lösen in mit HBr gesätt. Essigsäureanhydrid) erhalten, wurde mit d,l-Mandelsäureäthylester in Ggw. von Ag_2O kondensiert. Der entstehende *Heptaacetyl-d,l-amygdalinsäureester* zeigte sich ident. mit einem aus dem Heptaacetylderiv. der natürlichen Amygdalinsäure (vgl. SCHIFF, LIEBIGS Ann. **154**. 350 [1870]), sowie durch Acetylierung von Amygdalinsäureester, der aus dem Ag-Salz dieser Säure gewonnen wurde, hergestellten. Mit NH_3 in A. lieferte er *Amygdalinamid*, das bei neuer Acetylierung in Ggw. von Pyridin *Heptaacetylamygdalinamid* in 2 isomeren Formen, jede mit 1 Mol. C_5H_5N, lieferte, von denen die eine, F. 166—167°, sich als Deriv. des d-Amygdalinamids erwies. Mit P_2O_5 in Xylol gab es hauptsächlich *Heptaacetylamygdalin*, dessen Umwandlung in Amygdalin nach dem Verf. von E FISCHER u. BERGMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**. 1065; C. **1917**. II. 534) durchgeführt wurde. *d,l-Amygdalinsäureäthylester*, $C_{22}H_{37}O_{13}$, Sirup, $[\alpha]_D = -78°$. — *d,l-Heptaacetylamygdalinsäureäthylester*, $C_{36}H_{46}O_{20}$, Nadeln, F. 205°, $[\alpha]_D = -62{,}1$ (in Chlf., c = 0,8), unl. in W., Ä. u. k. A., l. in h. A., Aceton u. Chlf. — *d,l-Amygdalinamid*, $[\alpha]_D = -77°$, l. in W. u. Pyridin, wl. in h. A. — *Heptaacetylamygdalinamid* + 1 Mol. Pyridin. *d-Form*, F. 166—167°,

$[\alpha]_D$ = —68,6°; *l-Form* (?), F. 152—153°, $[\alpha]_D$ = —49,7° (in Chlf.) (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1337—43. Newcastle-on-Tyne, Univ. of Durham.) SPIEGEL.

Maurice Nicloux und **Georges Fontès**, *Darstellung und Bestimmung des Methämoglobins.* Die Darst. beruht auf der bereits früher von NICLOUX (Bull. Soc. Chim. de France [4] **33**. 818; C. **1923**. IV. 633) beobachteten Tatsache, daß Blut nach Zusatz von $^1/_{10}$ Vol. 95%ig. A. nicht mehr fault u. allmählich sein Oxyhämoglobin in Methämoglobin verwandelt. Die Best. erfolgt in der Weise, daß das Methämoglobin durch Red. mit Na-Hydrosulfit in Hämoglobin, dann dieses in CO-Hämoglobin verwandelt wird. Etwa vorhandenes Oxyhämoglobin wird gesondert durch sein CO-Bindungsvermögen bestimmt; da es bei der Red. gleichfalls in Hämoglobin übergeht, so bestimmt die nach dieser erfolgende Aufnahme von CO Oxy- u. Methämoglobin, wovon der Wert des ersten abzuziehen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1757—59.) SPIEGEL.

M. Kunitz, *Die Valenzregel und die Hofmeisterschen Reihen in bezug auf das kolloidale Verhalten der Proteine.* III. *Der Einfluß von Salzen auf osmotischen Druck, Membranpotentiale und Quellung von Na-Gelatinat.* (II. vgl. LOEB u. KUNITZ, Journ. Gen. Physiol. **5**. 693; C. **1923**. III. 1492.) Der Einfluß von Neutralsalzen auf die vom DONNANschen Gleichgewicht beherrschten chem. Eigenschaften von Na-Gelatinat, nämlich osmot. Druck, Membranpotentiale u. Quellung, folgt den gleichen Valenzregeln wie in der II. Mitt. beim Gelatinechlorid beschrieben. Wird ein Neutralsalz zu einem ionisierten Protein ohne Veränderung der [H'] des Proteins gefügt, so ist die Hauptwrkg. eine Herabsetzung der erwähnten Eigenschaften, deren Grad nicht nur von der Konz. des Salzes, sondern ebenso von den elektr. Eigenschaften der Ionen dieses Salzes abhängt. Von den zwei oder mehr entgegengesetzt geladenen Ionen des betreffenden Salzes beeinflußt lediglich die Wertigkeit der Ionen, die den Proteinionen entgegengesetzt geladen sind, den Grad der Herabsetzung, der mit der Wertigkeit der Ionen ansteigt. — Werden Neutralsalze in Konzz. höher als $^1/_4$-n. zugefügt, so wird aus der quellenden l. Gelatine. (Journ. Gen. Physiol. **6**. 547—64. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

E. Biochemie.

E_1. Enzymchemie.

Yoshio Yamasaki, *Über die Fermente der Haut.* Zur Unters. gelangten wss. Extrakte, welche durch Verreiben von 20—30 g Haut (aus zur Sektion gelangten menschlichen Leichen) mit 40—60 ccm W. u. Zentrifugieren nach 24 Stdn. erhalten wurden. Die Extrakte zeigten p_H 7,1—7,5, waren meist klar u. schwach gelblich. — *Amylase.* Es wurden Werte nach WOHLGEMUTH von meist d^{38}_{24} = 32,2—64,5 erhalten u. zwar sowohl mit der ganzen Haut als auch mit der äußeren Schicht allein. Das Unterhautfettgewebe gab ähnliche Werte. Die Haut ist also reicher an Amylase als die Leber (d^{38}_{24} = 3—4). — *Lipase.* Nach der stalagmometr. Methode von RONA u. MICHAELIS wurden bei Einw. von 3,0 ccm Extrakt auf 25 ccm Tributyrinlsg. + 1 ccm Phosphatpuffer (p_H = 7,1) nach 30 Min. eine durchschnittliche Abnahme der Tropfenzahl um 30 Tropfen erhalten. Da zur Extraktion nur W., welches Lipase schlecht extrahiert, genommen wurde, ist der Gehalt an Lipase sicher noch höher. Die Lipase ist weder chinin- noch atoxylempfindlich, entspricht also der von MAEDA (Biochem. Ztschr. **143**. 347; C. **1924**. I. 785) in der Placenta gefundenen Lipase. Sowohl die oberste Hautschicht als auch das Unterhautfettgewebe enthalten Lipase. — Lipase aus Nierenkapsel- u. aus Mesenterialfett ist ebenfalls chinin- u. atoxylempfindlich. — *Proteolyse* wurde weder bei saurer noch bei alkal. Rk. beobachtet. Dagegen konnte mit völlig blutfreier Haut ein peptolyt. Ferment durch Spaltung von Glycyltryptophan nach-

gewiesen werden. — *Autolyse* der Haut wurde in bis zu 8 Tagen ausgedehnten Verss. unter Zusatz von $CHCl_3$ nachgewiesen. — Labferment ist nicht vorhanden. — *Katalase* konnte in blutfreier Haut u. Unterhautfettgewebe in beträchtlicher Menge nachgewiesen werden. Bei Einw. von 5,0 ccm Extrakt auf 5,0 ccm 1%ig. H_2O_2 wurde nach 1 Stde. (Zimmertemp) zum Titrieren des unzersetzten H_2O_2 11 bis 27 ccm $^1/_{20}$-n. $KMnO_4$ verbraucht. — Brenzcatechin u. Adrenalin werden von Hautextrakt angegriffen. Vf. schließt, daß die *Phenolase* der Haut nur zweifach hydroxylierte, nicht aber einfach hydrolierte Benzolderivv., wie Tyrosin (MEIROWSKI, Zentralbl. f. allg. Path. **20**. 301 [1909]), angreift. (Vgl. auch folg. Ref.) (Biochem. Ztschr. **147**. 203—15. Berlin, VIRCHOW-Krankenh.) A. R. F. HESSE.

Kanzaburo Hizume, *Zur Kenntnis der Phenolasen im Blut.* (Vgl. vorst. Ref.) Es wird eine dem Reihenverf. von WOHLGEMUTH entsprechende Best.-Methode ausgearbeitet. Zu absteigenden Mengen Serum (1,0; 0,5; 0,25; 0,125 usw. ccm) wurden 2 ccm frisch hergestellter 1%ig. Brenzcatechinlsg. gegeben. Nach 24 Stdn. im Brutschrank (Kontrollprobe!) wird die kleinste Serummenge ermittelt, die noch deutliche Oxydation (Braunfärbung) erkennen läßt. Die Wrkg. von 1.0 ccm Serum ist dann z. B. Phen = 1,0/0,125 = 8. — Optimum der Wrkg. liegt bei p_H 7,38, (etwa dem des Serums). — Die Phenolase war im Serum 10 Tage haltbar. — Erwärmen auf 56° während 30 Min. schädigt die Phenolase nicht. — Phenolasegehalt des Serums schwankt zwischen Phen = 8 und 32 beim erwachsenen Menschen, 4—8 beim Säugling; Phen ist für Meerschweinchen = 8, für Hund und Kaninchen = 16, für Hammel = 32. — Bei Schwangeren ist Phen 16—32, steigt aber im neunten Mon. auf Phen = 64, was die Ursache der starken Pigmentierung der Haut gegen Ende der Schwangerschaft sein kann. — Bei Nierenkranken wurde Phen 4—16 gefunden. — *Dioxyphenylalanin* („Dopareagenz") wird wie Brenzcatechin angegriffen. Einfache hydroxylierte Benzolderivv. sollen nicht angegriffen werden. (Biochem. Ztschr. **147**. 216—20. Berlin, Virchow-Krankenh.) A. R. F. HESSE.

J. Noguchi, *Über den Abbau von Nucleinsäuren durch Takadiastase.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **143**. 190; C. **1924**. I. 1211.) Von Takadiastase werden tier. u. pflanzl. Nucleinsäuren unter B. von Phosphorsäure zerlegt. Es muß also eine *Nuclease* u. eine *Nucleotidase* zugegen sein. (Biochem. Ztschr. **147**. 255—7. Dahlen, Kaiser Wilhelm-Inst. f. exper. Ther. u. Biochemie.) A. R. F. HESSE.

C. Neuberg und **J. Noguchi**, *Über die enzymatische Spaltung der Phenacetursäure.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **145**. 186; C. **1924**. I. 2882 u. vorst. Ref.) 2% *Takadiastase* spalten eine 1%ig. Lsg. vom Na-Salz des Phenacetylglykokoll bei Ggw. von Toluol u. 37° in 2 Tagen zu 39,19%, in 8 Tagen zu 50,10%. Die Spaltung wurde ermittelt durch Extrahieren der frei gewordenen Phenylessigsäure mit PAe. aus der mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. u. Wägen. (Biochem. Ztschr. **147**. 370—1.) A. R. F. HESSE.

C. Neuberg und **K. Linhardt**, *Die enzymatische Spaltung benzoylierter Aminosäuren und ihr asymmetrischer Verlauf.* (Vgl. vorst. Ref.) Takadiastase enthält eine *Amidase*, welche Benzoylglykokoll und Benzoyl-d,l-alanin spaltet. Aus der letzten Verb. entsteht dabei Benzoesäure und d-Alanin, während Benzoyl-l-alanin ungespalten bleibt. — 1 g hippursaures Na wird von 1 g Takadiastase in 100 ccm W. + 1 ccm Toluol bei 37° in 3 Tagen zu 92,0%, in 6 Tagen zu 93,5% gespalten. Das Ba-Salz wird in 8 Tagen nur zu 3,6% gespalten. — 1 g des Benzoyl-d,l-alaninnatrium wird unter den gleichen Bedingungen in 5 Tagen zu 52,5% gespalten, berechnet aus nach Ansäuren mit PAe. extrahierten u. gewogenen C_6H_5COOH. Die Drehung nahm ab von + 0,58° auf + 0,04°. — Bei Spaltung des Ba-Salzes erhielten Vff. in 4 Tagen 51% Benzoesäure. Aus der Lsg. wurde mit warmem Essigäther eine gelbliche Substanz isoliert, deren Lsg. in Alkali eine be-

trächtliche Linksdrehung zeigte. (Biochem. Ztschr. **147**. 372—6 Dahlem, Kaiser Wilhelm-Inst. f. exper. Ther. u. Biochemie.) A. R. F. HESSE.

P. Lemay, C. Guilbert, R. Petit und **L. Jaloustre**, *Einfluß der X-Strahlen auf die Leucocytenoxydasen.* (Vgl. MAUBERT, JALOUSTRE, LEMAY u. GUILBERT, C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 889; C. **1924**. I. 1945.) Die direkten Oxydasen polynucleärer Leukocyten scheinen durch X-Strahlen nicht beeinflußt zu werden, die indirekten werden durch schwache Dosen angeregt, durch starke gelähmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1711—13.) SPIEGEL.

E₂. Pflanzenchemie.

John Campbell Earl, *Die Chemie der Posidoniafaser.* II. *Die Cellulose.* (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London **123**. 3223; C. **1924**. I. 676.) Die durch Chlorierung u. nachfolgende Behandlung mit h. 2%ig. H_2SO_4 gereinigte Posidoniacellulose wurde nach dem Verf. von IRVINE u. HIRST (Journ. Chem. Soc. London **121**. 1585; C. **1923**. I. 1426) gespalten. Das sich nahezu quantitativ bildende *Triacetat* hatte $[\alpha]_D = -39,8°$ (in Chlf., c = 0,7352) u. gab zu >95% ein Gemisch von *α*- u. *β-Methylglucosid.* Die Cellulose der Posidonia scheint danach wie die Baumwollcellulose dem Polyanhydroglucosetypus anzugehören, der höhere Drehungswert des Posidoniatriacetats weist aber auf eine Verschiedenheit im Bau beider Cellulosen hin. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1322—23. Sydney, Univ.) SPIEGEL.

Marc Bridel, *Biochemische Untersuchung über die Zusammensetzung von Monotropa hypopitys L. Gewinnung eines neuen Glucosids, des Monotropeins.* Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. **1923** III. 314. Nachzutragen ist: *Monotropein*, Rk. sauer, F. gegen 175° (Zers.), l. in W., mäßig l. in A., unl. in Essigester, dadurch getrennt von *Monotropitin* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **177**. 642; C. **1924**. I. 2273). (Bull. de la soc. de chim. biol. **5**. 722—30. 1923; Ber. ges. Physiol. **25**. 19. 1924. Ref. WREDE.) SPIEGEL.

M. Bridel und **C. Charaux**, *Das Orobanchin, ein neues, aus den Knollen von Orobanche Rapum Thuill. gewonnenes Glucosid.* Nachdem gezeigt war, daß das „Rhinanthin" aus Rhinanthus Cristagalli ein Gemisch von Saccharose u. Aucubin ist (vgl. BRIDEL u. BRAECKE, Bull. de la soc. de chim. biol. **5**. 10; C. **1924**. I. 2881), werden die sonstigen, angeblich rhinanthinhaltigen Pflanzen untersucht, darunter Orobanchen, in denen MIRANDE (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 439; C. **1907**. II. 1172) Rhinanthin, CHARAUX (Journ. Pharm. et Chim. [7] **2**. 292; C. **1910**. II. 1667) viel Kaffeesäure gefunden hatte. Es gelang, aus den frischen Knollen von Orobanche Rapum ein neues Glucosid zu gewinnen, *Orobanchin*, Prismen (aus W.) von bitterem Geschmack, verliert bei 50° im Vakuum 10,73%, F. gegen 160° (Block Maquenne), $\alpha_D = -66,22°$ (in W., ca. 2,5% lufttrockene Substanz), sll. mit braungelber Farbe in Alkalien u. NH_4OH, mit gelber ohne Entw. von CO_2 in gesätt. $NaHCO_3$-Lsg., $FeCl_3$ gibt in der wss. Lsg. grüne, auf Zusatz von Na_2CO_3 blaue Färbung, Bleiessig fällt gelb. Das Glucosid reduziert, 1 g wasserfreies = 0,120 g Glucose. H_2SO_4 spaltet in *Rhamnose*, *Glucose* u. *Kaffeesäure* (zusammen 70,66%), die auch durch Alkali abgespalten wird. Saft von Russula delica bildet braunes, amorphes, unl. Oxydationsprod., Emulsin, das aus der wss. Lsg. gefällt wird, u. das Ferment der Samen von Rhamnus utilis sind ohne Einw. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1839—42.) SPIEGEL.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Max Rubner, *Die Beziehung des Kolloidalzustandes der Gewebe für den Ablauf des Wachstums.* (Biochem. Ztschr. **148**. 187—221. — C. **1924**. I. 489.) BEHRLE.

A. Curini-Galletti, *Dynamogenetische Wirkung des CS_2 auf Pflanzen.* Vf. hat die Samen von Zea Mays, Pisum sativum, Triticum vulgare, Cannabis sativa,

Trifolium pratense, Medicago sativa u. Solanum Lycopersicum vor dem Keimen ca. 2 Stdn mit wss. CS_2-Lsg. behandelt u. festgestellt, daß sie, mit Ausnahme von Solanum, viel kräftigere u. schwerere Keimpflanzen liefern als die nicht behandelten Samen. (Staz. sperim. agrar. ital. 57. 131—37.) DEHN.

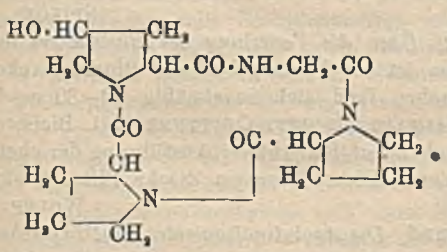
Ciro Ravenna, *Einfluß der Verletzungen auf die Produktion des Morphiums im Mohn.* Vf. zeigt, daß Verletzungen an Garten- u. Opiummohnpflanzen den Morphiumgehalt in der reifen Kapsel steigern. (Staz. sperim. agrar. ital. 57. 5—8. Pisa.) DEHN.

C. Gessard, *Über den Geruch der Pyocyaneuskulturen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 171. 414; C. 1921. I. 39.) Um den Einfluß verschiedener Stoffe auf das Auftreten des spezif. Geruches von Pyocyaneus, der erst durch die Bacillen zustande kommt, zu prüfen, wurde als geeignetster Nährboden eine Abkochung der Samen von Lupinus albus gefunden. Ohne Zusätze entwickelt sich darin erst spät Geruch. Organ. NH_4-Salze u. die meisten Aminosäuren geben auch nur unbestimmten, schwachen oder erst spät auftretenden Geruch, *Tryptophan* aber schon in sehr kleiner Menge nach kurzer Zeit den ausgesprochenen, für Pyocyaneus charakterist. Geruch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1857—59.) SPIEGEL.

H. Lüers und F. Ottensooser, *Hefeeiweiß als Antigen.* Bei optimaler [H⁺] können aus Trockenhefe 10% *Cerevisin* u. 3% *Zymocasein* erhalten werden. Diese zelleigenen Eiweißkörper sind mit der gekreuzten Präcipitinrk. zu differenzieren. Die Spezifität dürfte also primär durch die chem. Natur u. erst davon abhängig durch die biolog. Herkunft der Antigene bedingt sein. Die Ggw. von Hefeeiweiß in vergorenen Fll. ist sehr wahrscheinlich; die Pasteurisiertrübung des Bieres enthält Hefeeiweiß u. namentlich Gersteeiweiß. (Biochem. Ztschr. 148. 130—46. München, Techn. Hochsch.) WOLFF.

E_4. Tierchemie.

Emil Abderhalden, *Weitere Studien über den stufenweisen Abbau von Eiweißstoffen.* (Vgl. ABDERHALDEN u. SUZUKI, Ztschr. f. physiol. Ch. 127. 281; C. 1923. III. 318.) Bei Einhaltung der früheren Bedingungen, aber nur 4-tägiger Einw. der 70%ig. H_2SO_4 wurde aus Gänsefedern eine krystallin. Substanz gewonnen, die anfänglich anscheinend mit dem früher beschriebenen Prod. gemischt u. ebenfalls prolinreich ist, $C_{17}H_{24}O_5N_4$, leicht gelblich, bei raschem Erhitzen Zers. gegen 251°, $[\alpha]_D^{20} = -136°$ (5% in $^1/_{10}$-n. NaOH), in anderen Fraktionen bei gleicher Zus. Zers. schon früher u. $[\alpha]_D$ niedriger (teilweise Racemisation?). Die Ergebnisse der Spaltung lassen eine Vereinigung von 2 Moll. *Prolin* mit 1 Mol. *Oxyprolin* u. 1 Mol. *Glykokoll* unter B. eines Anhydrids annehmen, dem vorläufig die nebenst. Konst. zugewiesen wird. — Zu den Mitteilungen von SSADIKOW u. ZELINSKY (Biochem. Ztschr. 136. 241; C. 1923. III. 784) werden einige histor. Berichtigungen gegeben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 129. 106—10. Halle a. S., Univ.) SPIEGEL.



Ernst Berlin und Fr. Kutscher, *Der Nachweis von Arginin, Betain, Cholin und Acanthin in den Embryonen und der Leber des Dornhais (Acanthias vulgaris)* Bekannt ist die Aufstapelung von Harnstoff durch die Selachier, es schien daher möglich, daß auch andere Prodd., die sich im Laufe des intermediären u. regressiven Stoffwechsels bilden, bei ihnen gestapelt werden. In den Extraktivstoffen von Embryonen des Dornhais wurden Arginin, Cholin (0,5‰), Betain (12‰) u. Acan-

thin (ca. 1‰) nachgewiesen, in den Lebern erwachsener Tiere 0,7‰ Betain u. 0,3‰ Cholin. Das *Acanthin*, $C_{16}H_{22}O_4N_4$, wurde aus dem Filtrat von Phosphorwolframsäurend. nach Behandlung mit $Ba(OH)_2$ u. Ansäuern mit H_2SO_4 durch Extraktion mit Ä. (neben Fleischmilchsäure) erhalten, Nadeln, ll. in h. W., in A. u. Ä., zwl. in k. W., wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus neutral, Biuret- u. Tryptophanrk. negativ, Millonsche Rk. u. Paulysche Diazork. positiv, so daß ein Phenolrest anzunehmen ist. (Ztschr. f. Biologie **81.** 87—92. Marburg, Univ.) SPIEGEL.

E_5. Tierphysiologie.

C. N. H. Long, *Die Milchsäure im Blut des Menschen bei Ruhe.* Mittels der Thiophenprobe kann man im n. Menschenblut bei Ruhe immer Milchsäure nachweisen. Nach CLAUSEN (Journ. Biol. Chem. **52.** 263; C. **1922.** IV. 531) bestimmt ist $^1/_2$—$^3/_4$ davon wirklich Milchsäure, der Rest sind Stoffe, die bei der Oxydation mit Bisulfit Verbb. bilden. — Wenn der Mensch $^1/_2$ Stde. 8—11% CO_2 mit O_2 atmet, wird die Thiophenprobe negativ, entsprechend der Änderung der p_H. (Journ. of Physiol. **58.** 455—60. London.) MÜLLER.

W. F. Shanks, *Cholin im Blut nach Parathyreoidektomie.* (Vgl. Journ. of Physiol. **58.** 230; C. **1924.** I. 1688.) 5 ccm Serum werden gegen 5 ccm W. 24 Stdn. dialysiert, das Dialysat zur Trockne verdampft, mit absol. A. aufgenommen, getrocknet u. mit Acetylchlorid acetyliert. — Nach Exstirpation der Nebenschilddrüsen wirkt dann dieses Prod. etwa 100-mal so stark auf das isolierte Froschherz als vor der Operation. Das Serum enthält also viel mehr Cholin als n. (Journ. of Physiol. **58.** 466—69. Glasgow.) MÜLLER.

Norris W. Rakestraw und **Robert E. Swain**, *Der Harnsäuregehalt im Blute des Sternseelöwen.* Das frische Blut dieses Tieres enthält nur sehr wenig Harnsäure (Spuren bis 2 mg in 100 ccm je nach der zur Best. benutzten Methode), beim Stehen auf Eis, schneller bei Zimmertemp. wird sie beträchtlich vermehrt. Dies ist hier anscheinend nicht, wie bei Rinderblut, auf einfacher Hydrolyse von höher zusammengesetzten Harnsäureverbb. beruhend, denn Einw. von Säure ist ohne Einfluß, u. es gelang auch nicht eine Harnsäurepentoseverb. zu isolieren. In der Perikardiallymphe erfolgte beim Stehen keine Zunahme der Harnsäure, die daher im Blute irgendwie mit dem Blutkörperchengehalt zusammenhängen dürfte. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **21.** 135—36. 1923. Stanford, Univ.; Ber. ges. Physiol. **25.** 40. 1924. Ref. BARKAN.) SPIEGEL.

Franz Högler und **K. Ueberrack**, *Über die Verteilung des Blutzuckers auf Körperchen und Plasma.* Bei Kaninchen ist der Zuckergehalt der Blutkörperchen sehr gering. In menschlichen Körperchen fand sich regelmäßig 50—80 mg-% Zucker. Die früheren Angaben von FALTA u. RICHTER-QUITTNER (vgl. Biochem. Ztschr. **129.** 576; C. **1923.** III. 539) beruhen auf fehlerhafter Ausführung der chem. Methode u. müssen daher zurückgenommen werden. (Biochem. Ztschr. **148.** 150—59. Wien, Kaiserin ELISABETH-Spital.) WOLFF.

John H. Northrop und **Jules Freund**, *Die Agglutination roter Blutkörperchen.* Unsensibilisierte, in Zuckerlsgg. suspendierte Schaferythrocyten werden durch Elektrolyte (benutzt: $CaCl_2$, $MgCl_2$, NaCl, NH_4Cl, $CuSO_4$, Pb-Acetat, $LaCl_3$, HCl, $Th[NO_3]_4$) agglutiniert, wenn das Potential auf 6 Millivolt oder weniger herabgedrückt ist — außer bei $CaCl_2$ u. $MgCl_2$, die dann nicht agglutinieren, auch wenn prakt. kein Potential vorhanden ist; ihre Ggw. verhindert Säureagglutination, vielleicht infolge Verminderung der Kohäsion der Zellen. Mit spezif. Antikörper, Ricin, kolloidalem $Sn(OH)_2$ oder Paraffinöl sensibilisierte Körperchen agglutinieren, sobald das Potential unter ca. 12 Millivolt gesunken ist. Die Agglutination durch Elektrolyte beruht demnach hauptsächlich auf einer Potentialverminderung, während die Agglutination von Immunserum, Ricin usw. hauptsächlich durch einen Anstieg des

krit. Potentials bedingt ist. (Journ. Gen. Physiol. 6. 603—13. ROCKEFELLER-Inst.) WOLFF.

Arnold H. Eggerth, *Änderungen in der Stabilität und dem Potential von Zellsuspensionen.* II. *Das Potential von Erythrocyten.* (I. vgl. Journ. Gen. Physiol. 6 63. [1924].) Menschliche u. Schaferythrocyten unterliegen in 0,01-n. Pufferlsgg. bei saurerer Rk. als $p_H = 5,2$ einer fortschreitender Veränderung des Potentials; sie werden stärker elektronegativ oder -positiv. Diese Veränderungen treten bei Zimmertemp. in 2 Stdn. ein (bei Kaninchenblutkörperchen aber nicht) u. beruhen namentlich auf teilweisem Hämoglobinaustritt. Das Hämoglobin ändert auch in sehr schwachen Konzz. deutlich das Potential der Erythrocyten, u. zwar infolge einer Verb. zwischen dem elektropositiven Hämoglobin u. den Erythrocyten. Mit zunehmender saurer Rk. wird diese Erscheinung deutlicher; sie tritt überhaupt nur auf der sauren Seite vom isoelektr. Punkt des Hämoglobins auf. Dieser Punkt liegt für Erythrocyten ohne Salz oder in Ggw. von einwertigen Ionen bei $p_H = 4,7$. Zweiwertige Anionen verschieben den isoelektr. Punkt nach der sauren Seite. (Journ. Gen. Physiol. 6. 587—96. Brooklyn, Long Island Coll. Hosp.) WOLFF.

L. Lorber, *Über das Wesen der antipeptischen Wirkung des Blutserums.* Die Ursache dieser Wrkg. ist das im Serum enthaltene $NaHCO_3$. (Biochem. Ztschr. 148. 49—52. Budapest, Krankenhh. d. jüd. Gemeinde.) WOLFF.

Wolfgang v. Frey, *Beitrag zur Untersuchung der Serumeiweißkörper.* (*Methode der Serumgewinnung und Kritik der Rohrerschen Albumin-Globulinbestimmung.*) Plasmaserum u. Blutserum zeigten regellose Unterschiede, namentlich in der Viskosität, welche aber schwanden, wenn das Blut zur Vermeidung von Änderungen in der CO_2-Spannung ohne Berührung mit der Luft unter Paraffin aufgefangen wurde. Die refraktometr. bestimmten Eiweißwerte liegen im allgemeinen beträchtlich über den chem. bestimmten Werten ohne konstante Differenz. Die Refraktometerwerte sind unzuverlässig zur Best. des Serumeiweißes. Die durch Ausfällung mit $MgSO_4$ nach HAMMARSTEN ermittelten Albumin-Globulinwerte sind sehr verschieden von den nach ROHRER aus dem Verhältnis Viscosität: Refraktion ermittelten, was gegen die Brauchbarkeit der Rohrerschen Methode spricht. (Biochem. Ztschr. 148. 53—60. Würzburg, Med. Klin.) WOLFF.

J. Forssman, *Zur Chemie der Wassermannreaktion und der Antikörper.* III. (II. vgl. Biochem. Ztschr. 124. 185; C. 1922. I. 38.) HCHO erzeugt bei Seren mit positiver Wa.Rk. teils Selbsthemmung, teils vernichtet es die positive Wa.Rk. Diese zweifache Wrkg. tritt noch deutlicher bei Globulinfällungen positiver Sera u. in positiven Lumbalfll. hervor. Negative Sera, die als akt. positiv reagieren, u. Globulinfällungen aus akt. negativen Seren verhalten sich in akt. Zustande dem HCHO gegenüber ebenso. Die Selbsthemmung durch HCHO entwickelt sich sehr schnell auch bei 8°, die die Wa.Rk. zerstörende Wrkg. des HCHO verläuft dagegen sehr langsam, auch bei 37°, u. erst bei Inaktivierungstemp. schnell. Antikörper (außer Antitoxinen) verhalten sich dem HCHO gegenüber vollkommen wie die Wassermannsche Substanz. — Wegen der Langsamkeit der Zerstörung der Wa.Rk. kann diese Rk. nicht von freien oder endständigen Aminosäuren abhängen u. die Wassermannsche Substanz also nicht aus solchen bestehen. (Biochem. Ztschr. 148. 160—86. Lund, Univ.) WOLFF.

Ernst Bloch und Heinrich Biberfeld, *Die Eiweißkörper des Liquor cerebrospinalis und die Goldsolreaktion nach Lange.* Die Goldsolrk. ist eine Kolloidrk. mit Ausbildung einer unteren Nichtausflockungszone ohne Elektrolytschutz u. einer oberen Nichtausflockungszone mit Elektrolytschutz. Der Elektrolytschutz ist nicht durch elektr. Umladung bedingt. Schützende u. flockende Wrkg. des Liquors beginnen bei derselben Liquorkonz. Die Lage des Flockungsoptimums der Rk. ist eine Funktion der elektr. Ladung des Liquoreiweißes, gemessen durch die Lage

der Flockungszone in einer Pufferreihe mit variierter [H'] nach Alkoholzusatz. Das Flockungsoptimum des n. Liquors liegt bei pH = 4,8 u. ist nicht bei allen mit der Rk. analysierbaren Krankheiten verschoben. (Ztschr. f. die ges. exp. Medizin **40.** 350—60. Dtsch. med. Wchschr. **50.** 461—62. Berlin, Krankenh. Friedrichshain.) WOLFF.

Ernst Schmitz, *Untersuchungen über den Kalkgehalt der wachsenden Frucht.* In teilweiser Richtigstellung vorliegender Angaben fand Vf. bei Unters. an menschlichen Föten im Alter von 2—6 Monaten folgendes: Schon im jüngsten, noch ehe von Knochenanlage die Rede ist, finden sich kleine Ca-Mengen (0,047 g CaO). Der %-Gehalt der Asche an CaO war im Alter von 69 Tagen 19,58, von 100 Tagen 29,53, von 150 Tagen 39%. Der tägliche Ansatz berechnet sich für den 3. Monat zu 0,0015 g, für den 4. zu 0,01, für den 5. auf 0,041, den 6. auf 0,1, den 7. auf 10,44, den 8. auf 16,24, den 9. auf 0,39 g; ähnlich ist die Kurve für die absol. Gewichtszunahme der Föten. (Arch. f. Gynäkol. **121.** 1—7. 1923. Köln, Univ.; Ber. ges. Physiol. **25.** 11—12. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Angelia M. Courtney, *Die Wirkung unangemessener Ernährung auf den Gehalt an anorganischen Salzen in der Muttermilch.* Aus den Verss. geht ein sehr deutlicher Einfluß mangelhafter Ernährung auf den Gehalt der Milch an den verschiedenen anorgan. Bestandteilen hervor. (Americ. Journ. of dis. of childr. **26.** 534—41. 1923. Toronto, Univ.; Ber. ges. Physiol. **25.** 46—47. 1924. Ref. BEHRENDT.) SPIEGEL.

J. Abelin, *Die spezifisch-dynamische Eiweißwirkung. Bemerkungen zu der Arbeit von Paul Liebesny.* (Vgl. ABELIN, Klin. Wchschr. **2.** 2221; C. **1924.** I. 2791.) Prioritätsansprüche gegenüber LIEBESNY (Biochem. Ztschr. **144.** 308; C. **1924.** I. 1949.) — Nach weiteren Unterss. wirken die vor u. nach Schilddrüsendarreichung untersuchten Hexosen nicht gleichartig, die *Glucose* anders als die *Fructose.* (Biochem. Ztschr. **146.** 536—37. Bern, Univ.) WOLFF.

T. S. Hamilton und **L. E. Card**, *Die Nutzbarmachung der Lactose durch die Küken.* Hennen nehmen bis zu 8 g Lactose je Tag auf; die in den Exkrementen gefundene Lactose war gewöhnlich von *Glucose* begleitet. Lactose wirkt als Reizmittel auf die Magen-Darmschleimhäute. Mehr als 8 g werden freiwillig nicht aufgenommen. (Journ. Agricult. Research **27.** 604—06. Illinois, Landwirtschaftl. Vers. Anst.) A. R. F. HESSE.

T. S. Hamilton und **H. H. Mitchell**, *Das Vorkommen von Lactase im Verdauungstraktus des Kükens.* Vff. fanden *Lactase* im Kropf, nicht aber in Proventrikel, Pankreas und Eingeweiden. (Journ. Agricult. Research **27.** 597—604. Illinois, Landwirtschaftl. Vers. Anst.) A. R. F. HESSE.

M. Javillier und **P. Baude**, *Über mangelhaften Gehalt von Lebertran an fettlöslichem Faktor A.* Käuflicher Lebertran, der nach physikal. u. chem. Unters. einwandfrei erschien, vermochte in Verss. mit künstlich zusammengesetzter Kost, bei Ratten zwar Xerophthalmie zu verhüten, aber selbst bei hohen Gaben das Wachstum nicht in Gang zu bringen. Es wird auf die Wichtigkeit einer biolog. Wertbest. hingewiesen. (Bull. de la soc. scient. d'Hyg. aliment. **11.** 540—49. 1923; Ber. ges. Physiol. **25.** 52. 1924. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Tokichiro Ikeda, *Über die wirksamen Substanzen in der Reiskleie gegen die Erkrankung der durch polierten Reis genährten Taube.* Aus dem Auszuge mit 85%ig. A. aus Reiskleie läßt sich mit PAe. eine Fraktion gewinnen, die gegen Taubenpolyneuritis wirkt. Manche Beobachtungen sprechen gegen die Identität der hier wirksamen Substanz mit dem in W. l. antineurit. Vitamin B. Sie wird aus dem PAe. durch Aceton gefällt. (Journ. of oriental med. **1.** 116—21. 1923. Kyoto, Univ.; Ber. ges. Physiol. **25.** 57. 1924. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Thomas B. Osborne, Lafayette B. Mendel und Edwards A. Park, *Experimentelle Erzeugung von Rachitis mit Kostformen aus gereinigten Nährstoffen.* Vff. geben in folgendem die Zus. eines „vollständigen" (u. eines P-freien) Salzgemisches für derartige Verss. an: $CaCO_3$ 134,8 (122,4), $MgCO_3$ 24,2 (12,1), Na_2CO_3 34,2 (17,1), K_2CO_3 141,3 (35,3), H_3PO_4 103,2 (0), HCl 53,4 (53,4), H_2SO_4 9,2 (0,2), Citronensäure + H_2O 111,1 (95,0), Eisencitrat + $1^1/_2$ H_2O 6,34 (6,34), KJ 0,020 (0,020), $MnSO_4$ 0,079 (0,079), NaF 0,248 (0,248), $K_2Al_2(SO_4)_4$ 0,0245 (0,0245) g. Eine alle bekannten Ernährungsfaktoren außer Vitamin A. enthaltende Kost führt bei jungen Ratten zu Wachstumshemmung, aber nicht zu Rachitis; diese konnte regelmäßig erzeugt werden mit einem Gemisch von Eiweiß (Edestin oder Lactalbumin) 16—20%, Stärke 56—52%, Schmalz 0—24%, P-freiem Salzgemisch 4% mit 40 mg Hefeextrakt nach OSBORNE u. WAKEMAN täglich für jedes Tier. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **21**. 87—90. 1923. New Haven, Connecticut agric. exp. stat. YALE Univ.; Ber. ges. Physiol. **25**. 53. 1924 Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

H. Pénau und M. Simonnet, *Einfache von fettlöslichem Faktor A freie Kostformen. Die Wichtigkeit der verwertbaren Eiweißstoffe.* Da Casein durch das Verf., nach dem das darin immer vorhandene Vitamin A am ehesten zerstört wird (längere Oxydation an Luft bei 102°) möglicherweise selbst verändert wird, scheint eine Kost mit 20% mit Ä. extrahiertem Fleischpepton als Haupteiweiß für Herst. A-freier Kostformen zu Rattenverss. geeigneter. Als Füllmasse ist neben 2% Agar Filtrierpapier unbedingt erforderlich. Das Fleischpepton ist aber auch dann kein vollwertiges Eiweiß. Zusatz von Cystin förderte das Wachstum bei solcher Kost, auch Casein, das durch Auskochen mit A. u. wiederholtes Umfüllen gereinigt war. Verss., die Fleischpeptonkost restlos außer bzgl. Vitamin A zu ergänzen, sind noch im Gange. (Bull. de la soc. de chim. biol. **4**. 192—205. 1922; Ber. ges. Physiol. **25**. 52. 1924. Ref. WIELAND.) SPIEGEL.

Seiitsu Yoshiue, *Über den Stickstoffwechsel bei der Avitaminose.* Schon eine geringfügige Resorptionsstörung führt bei Hunden zu einer Verminderung der Harnstoffbildung zugunsten einer Vermehrung der Aminosäuren u. des NH_3 im Harne. Jede Besserung der Resorption durch Beeinflussung des resorbierenden Epithels oder Erhöhung der Eiweißresorption durch vermehrte Eiweißzufuhr bringt den Quotienten Harnstoff : NH_3 wieder auf die n. Höhe. Die zu Acidosis führende Resorptionsstörung kann zu allen Zeiten der Avitaminose auftreten; sie ist die Folge einer Magen-Darmstörung, häufig auf Grund skorbut. Blutungen. Die schweren avitaminösen Störungen im N-Stoffwechsel beruhen auf Wachsen der negativen N-Bilanz; auch reichliches Futter beseitigt sie nicht. (Biochem. Ztschr. **148**. 1—48. Berlin, Charité.) WOLFF.

Kimio Nakayama, *Untersuchungen über den Einfluß der Salzfreiheit und der Lipoidfreiheit der Nahrung auf den Gaswechsel von Ratten.* Langdauernde Ernährung mit einer lipoid- u. salzfreien Kost führt zu merklicher Herabsetzung des durch den respirator. Stoffwechsel bestimmten Grundumsatzes. Eine qualitative Veränderung findet dabei nicht statt, denn der respirator. Quotient bleibt konstant. Salzmangel ist einflußreicher als Lipoidmangel. (Biochem. Ztschr. **148**. 98—115. Bern, Univ.) WOLFF.

J. de Nito, J. Oberzimmer und L. Wacker, *Eiweißfällung als Begleiterscheinung der Ermüdung und Totenstarre des Muskels?* Im Kochextrakt des frischen Muskels vorhandene Alkalieiweißverbb. (*Albuminate*) verschwinden mehr oder weniger vollkommen daraus, wenn excessive Arbeit vorangegangen oder Totenstarre eingetreten war. Die Abnahme des Alkalescenz ist im Kochextrakt des starren Muskels im Vergleich zu dem des frischen größer als die Zunahme der Acidität. Es wird daher angenommen, daß ein Teil der bei der Reizung oder postmortal gebildeten Milchsäure zur Neutralisierung oder Zers. der Alkalieiweiß-

verbb. verbraucht wird. Es würde sich daraus rückwärts auf die Präexistenz dieser Verbb. im frischen Muskel schließen lassen, u. die daraus bei Eintritt der Totenstarre abgeschiedene Eiweißkomponente trägt zur Versteifung des Muskels bei. Totenstarre würde danach eher von Eiweißfällung als von Eiweißquellung begleitet sein. (Ztschr. f. Biologie **81**. 68—79.) SPIEGEL.

Leonh. Wacker, *Zur Säuretheorie der Muskelkontraktion und Totenstarre.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **120**. 284; C. **1921**. III. 969.) Die Grundlage der neuerdings von WINTERSTEIN vertretenen Säurequellungstheorie von Muskelkontraktion u. Totenstarre ist das Vorhandensein von freier Milchsäure im Muskel. Diese Säure wird aber, wie aus verschiedenen neueren Arbeiten (vgl. auch vorst. Ref.) hervorgeht, schon in statu nascendi neutralisiert. Auch die von WINTERSTEIN gemachte Annahme einer verschiedenen räumlichen Verteilung von Milchsäurebildungsstätte u. Puffersubstanzen ist unzulässig, weil die Entstehung von Milchsäure an die Ggw. solcher Salze gebunden ist. (Ztschr. f. Biologie **81**. 80—86. München, Univ.) SPIEGEL.

Erich Hesse, *Die Stoffwechselwirkung der Jodalkalien.* Bei Hunden wird durch Jodalkalien der Eiweißumsatz gesetzmäßig gesteigert. Unter dem Einfluß großer Mengen Jodsalz steigt bei 24° Außentemp. der Grundumsatz, u. zwar wird hauptsächlich Eiweiß eingeschmolzen. Die Jodsalze steigern jene chem. oder fermentativen Leistungen des Organismus, die in direkter Beziehung zur Aufspaltung des Eiweißmol. u. vielleicht der Desamidierung der Abbauprodd. stehen. In dieser direkten Stoffwechselwrkg. der Jodsalze ist wahrscheinlich die Erklärung für bestimmte klin. Erfolge zu suchen. Nimmt man diese Umsatzsteigerung als Maß für die Bewertung eines Jodpräparates, so zeigt *Dijodyl* in 2 Tagen eine N-Mehrausscheidung von ca. 90% gegenüber 33% nach NaJ; bei *Jodostarin*, *Lipojodin*, *Jodipin*, *Sojodin* annähernd die gleiche Umsatzsteigerung. Verss. mit *Jodiva* u. *Alival* verliefen resultatlos. *NaCNS* als Ersatz für Jodsalze (FRIEDENTHAL) führte nur zu negativen Versuchsergebnissen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **102**. 63—92. Breslau, Univ.) WOLFF.

O. M. Helff, *Der Sauerstoffverbrauch von mit Schilddrüsen und Dijodtyrosin gefütterten Kaulquappen.* Bei durch die genannten Mittel zu vorzeitiger Metamorphose gebrachten Kaulquappen von Rana pipiens zeigte sich zunehmendes Ansteigen des Stoffwechselumsatzes durch Steigerung des O_2-Verbrauches pro g Körpergewicht, durchschnittlich um 79%. *Narkotisierung* von n. Quappen steigert den Verbrauch um ca. 19%. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **21**. 34—39. 1923. New Haven, YALE Univ.; Ber. ges. Physiol. **25**. 29. 1924. Ref. ROMEIS.) SP.

S. A. Komarow, *Zur Frage nach dem Mechanismus der Darmsekretion.* II. Mitteilung: *Über die Einwirkung des Methylguanidins und einiger ihm verwandter Stoffe auf die Darmsekretion.* (I. vgl. S. 207.) Am Hunde verursacht Methylguanidin Steigerung der Darmsekretion u. auch der Magensaftabsonderung; auch Atmung, Zirkulation u. Muskulatur werden beeinflußt, andere Drüsenapp. ebenfalls angeregt. Atropinisierung hemmt diese Wrkgg. nur teilweise. *Kreatin* u. *Kreatinin* sind auf die Darmsekretion ohne Einw. (Biochem. Ztschr. **147**. 221—52. Riga, Univ.) WOLFF.

W. H. Hoffmann, *Kalkzylinder in den Nieren beim Gelbfieber.* Beim menschlichen Gelbfieber wurden in 24 von 28 Fällen in der nephrot. veränderten Niere Kalkzylinder festgestellt, oft in großer Menge. Dieser Befund bietet ein neues einfaches Hilfsmittel für die sichere anatom. Diagnose der Krankheit (Münch. med. Wchschr. **71**. 898—99. Habana.) FRANK.

J. B. Abelous und **L. C. Soula**, *Die cholesterogene Funktion der Milz.* Serum von n. Hunden, die sich nach fettreicher Mahlzeit in der Verdauung befinden, reichert sich in vitro an Cholesterin an unter Verminderung der Fettsäuren, in denen daher die Quelle für die Ergänzung des Cholesterins gesehen wird. Im

Serum entmilzter Tiere nimmt dagegen das Cholesterin ab unter Vermehrung der Fettsäuren u. der Gesamtlipoide. Fügt man aber diesem Serum Milzextrakt hinzu, so verhält es sich wie dasjenige von n. Tieren, lediglich mit der Abweichung, daß keine Verminderung von Gesamtlipoiden u. Fettsäuren eintritt. Die cholesterinbildende Funktion der Milz u. überhaupt ihre besondere Bedeutung für den Fettstoffwechsel scheint damit erwiesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178.** 1850 bis 1852.) SPIEGEL.

W. Hartree und **A. V. Hill**, *Die Wärmebildung von Muskeln, die mit Kaffein behandelt sind, oder nach längerer intermittierender Reizung.* (Vgl. Journ. of Physiol. **58.** 127; C. **1924.** I. 1689.) Beim mit etwa 0,05% *Kaffein* behandelten Froschmuskel erfolgt spontane verlängerte B. von Wärme solange, bis der Muskel ganz unerregbar geworden ist. (In N etwa 3, in O_2 15 cal. pro g.) Genau die gleichen Wärmemengen werden frei, wenn der n. Froschmuskel jede 3 Sek. in kurzen Tetanus versetzt wird. Die Wärmeentw. hält in O_2 viel länger an als in N. — Kaffein verzögert die gleichen Prozesse, die bei n. Reiz plötzlich ausgel. werden. Im ersten Fall verläuft die Wrkg. kontinuierlich, im zweiten diskontinuierlich. — Die oxydativen Prozesse folgen erst auf die bei der Zuckung eintretenden primären Zerfallsvorgänge. — Kaffein bewirkt anaerob B. von etwa 0,9% Milchsäure, in O_2 außerdem Oxydation von weiteren 0,3%. (Journ. of Physiol. **58.** 441—54. Cambridge; London.) MÜLLER.

W. Hartree und **A. V. Hill**, *Die Wirkung der Wasserstoffionenkonzentration auf den Erholungsprozeß im Muskel.* (Vgl. vorst. Ref.) Zunahme der p_H verlangsamt die Erholung, sowohl in CO_2 wie in gepufferter Ringerlsg. — Die Wrkg. der CO_2 ist bis zu 25% schnell, die der gesteigerten p_H in Ringerlsg. nur langsam reversibel. — Die CO_2-Wrkg. entspricht rechnerisch etwa der Autoxydation von Cystein in Cystin oder von Glutathion, dagegen wirkt Abnahme der p_H in der Fl. anders als auf diese Prozesse. (Journ. of Physiol. **58.** 470—79. Cambridge; London.) MÜLLER.

L. Jendrassik, *Beiträge zu einer Pharmakologie der Konzentrationsänderungen. I. Wirkungen von Kalium, Calcium und Magnesium am Darm.* Bei Verminderung der K-Konz. der umspülenden Tyrodelsg. erfolgt eine starke Kontraktur des Kaninchendarms für einige Min. (nur bei Konzz. $< 0{,}02\%$). Wird die K-Konz. unterhalb 0,02% KCl gesteigert, so erfolgt eine vorübergehende Lähmung. Bei KCl $> 0{,}02\%$ ist die Kontraktur konstant. Verringerung der Ca-Konz. in Mg-freier Lsg. führt stets zu vorübergehender Reizung, am stärksten zwischen 0,02 bis 0,007%; Anstieg der Konz. wirkt bis auf 0,007% erregend, darüber vorübergehend hemmend; oberhalb $\pm$ 0,05% $CaCl_2$ bleibt die Hemmung konstant bestehen. In Lsgg. mit n. K- u. Ca-Gehalt bewirkt die Steigerung der Mg-Konz. vorübergehende bezw. bleibende Lähmung, die Abnahme vorübergehende Reizung. Alle diese vorübergehenden Wrkgg. bei Veränderungen der Konz. können nur durch die B. eines fördernden bezw. hemmenden Reizes durch den Vorgang der Konzentrationsänderung erklärt werden. (Biochem. Ztschr. **148.** 116—29. Budapest, Univ.) WOLFF.

L. Sabbatani, *Pharmakologische Untersuchungen über das Eisen. V. Kolloidales Ferrosulfid, dargestellt in Gegenwart von Gelatine.* (III. vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33.** I. 8; C. **1924.** I. 2381.) Bei subcutaner Injektion von 0,2 ccm, enthaltend 0,00001 Mol. FeS wird innerhalb 18 Stdn. das gesamte FeS bis auf einen geringen Rest resorbiert, das als F_2O_3 vom Bindegewebe festgehalten wird, ohne daß Entzündungen an der Injektionsstelle entstehen. Abschließend wird die Wrkg. von FeS u. $FeSO_4$ insbesondere ihre Toxicität verglichen, woraus hervorgeht, daß FeS in kleinen Dosen giftiger ist als $FeSO_4$ und seine Wrkg. auf der Abgabe von $Fe^{\cdot\cdot}$-Jonen beruht. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **33.** I. 122—26. Padua, Univ.) OHLF.

A. Madinaveitia und **S. Hernández**, *Hypoglykämische Wirkung in den Basen der Cholingruppe.* Cholin besitzt, wie auch DRESEL u. ZEMMIN (Biochem. Ztschr. **139**. 463; C. **1923**. III. 1111) gefunden haben, eine den Blutzucker herabsetzende Wrkg., die wenig intensiv ist. Es wurden verschiedene Derivv. u. verwandte Verbb. geprüft, *Neurin*, *Betain*, dessen Äthyläther, *Aminobetain*, *Trimethyldimethyläthylcarbinolammonium*, *Trimethyl-2,3-dioxypropylammonium* u. *Trimethyl-1,3-dioxypropylammonium*. Keine dieser Verbb. ließ die erwähnte Wrkg. erkennen, einige, wie der Betainäther, sogar entgegengesetzte. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **22**. 168—73. Madrid, Junta para Ampliación de Estudios.) SPIEGEL.

Meyer Bodansky, *Der Einfluß von Hydrazinderivaten auf die Erzeugung von Bluteindickung und experimenteller Anämie.* Bei der Vergiftung von Hunden mit $C_6H_5 \cdot N_2H_3$ folgt auf anfängliche Bluteindickung Zerstörung der Erythrocyten. *Acetyl-*, *p-Bromphenylhydrazin*, *Methyl-* u. *Diphenylphenylhydrazin* wirken ebenso intensiv. Bei Diisopropylhydrazin beginnt die Blutkörperschädigung nach einigen Tagen. — *Aso-*, *Hydrazo-*, *Azoxy-*, *Diazoamino-* u. *Aminoazobenzol* wirken schwächer, 2,2'-Azobispropan stark zerstörend. — Stärkste Leberschädigung machen Phenylhydrazin, Diisopropylhydrazin u. Azobispropan. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **23**. 127—33. CORNELL Univ.) MÜLLER.

Berta Aschner und **Hans Pisk**, *Ist das Adrenalin vom Magen-Darmtrakt aus wirksam?* Stomachal gegebenes Adrenalin wird resorbiert, wirkt aber fast ausschließlich auf den Blutdruck, die Stärke der Rk. ist von den Resorptionsverhältnissen weitgehend unabhängig. (Klin. Wchschr. **3**. 1265—67. Wien, Allgemeine Poliklin.) FRANK.

J. E. Thomas, *Die Empfindlichkeit von Fröschen für die Krampfwirkung von Säurefuchsin beeinflussende Faktoren.* Diese Wrkg. des Säurefuchsins wurde zuerst von ABEL beobachtet, u. BARBOUR u. ABEL (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **2**. 167 [1910]) fanden eine Steigerung bei enthirnten Fröschen, die sie der Beseitigung eines vorher hemmenden Mechanismus zuschrieben. Demgegenüber zeigt Vf., daß Entfernung einer Hirnhälfte genau ebenso wirkt, wie die des ganzen Gehirns, u. daß deutliche Steigerung des Effektes auch durch die folgenden Eingriffe herbeigeführt wird: Verletzung der Geruchslappen, geringe Verletzungen des Gehirns, wie einfache Nadelstiche, Durchschneidung des Rückenmarks oder auch nur Stiche in dieses, tiefe Ätherisierung mit zeitweiligem Atemstillstand. Nach Durchschneidung des Rückenmarkes traten trotz intakten Gehirns die Krämpfe am Oberteil des Körpers früher ein als im unteren. Eine Hemmung vom Gehirn aus ist also, wenn sie überhaupt besteht, jedenfalls nur ein untergeordneter Faktor. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **23**. 307—34. Saint Louis Univ. school of med.) SPIEGEL.

Charles L. Wible, *Der Angriffspunkt des Veratrins.* Nach Verss. an Kaltblütern ist Veratrin ein neurophiles Gift; es ähnelt in seiner Wrkg. dem Tetraäthylammoniumchlorid. (Journ. Gen. Physiol. **6**. 615—22. Neu-Braunschweig, RUTGERS Coll.) WOLFF.

S. de Boer und **E. B. Verney**, *Hyperglykämische und Phlorrhizinglykosurie im Herz-Lungen-Nieren-Präparat.* Beim Menschen liegt die Ausscheidungsschwelle der Niere für Traubenzucker bei 0,17—0,30% Blutzuckergehalt, beim Hund im Herz-Lungen-Nieren-Präparat (nach STARLING) um 0,25%. Sie nimmt ab bei stärkerer Diurese infolge Steigerung des Blutdrucks. — Bei überschwelligen Blutzuckerwerten ist die absol. Harnzuckermenge der Änderung der Harnmenge durch Blutdruckänderung direkt, der %-Gehalt umgekehrt proportional. — Fügt man *Phlorrhizin* zum Blut hinzu, so entspricht die Mehrausscheidung an Zucker im Harn dem Absinken des Blutzuckers. Änderungen des Blutdrucks wirken ebenso,

wie wenn der Blutzucker überschwellig gemacht wird. (Journ. of Physiol. **58**. 433—40. London.) MÜLLER.

Florence Mc Coy Hill, *Künstliches Fieber bei Kaninchen, erzeugt durch pflanzliche Nucleinsäure.* 5 ccm einer 2%ig. Lsg. von Hefenucleinsäure pro kg intravenös injiziert, steigern die Temp. mit einem Maximum in 3 Stdn. Größere Dosen erzeugen Schock mit Abfall der Temp., auf den Steigerung der Temp. folgt. — Wiederholte Injektionen bewirken geringgradige Toleranz, wenn die Pausen weniger als 4 Tage betragen. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **23**. 87—97. Adelaide.) MÜLLER.

K. Spiro, *Über die Steuerung der Organe.* (*Insulin.*) Aus dem Glykogendepot in der Leber gelangt n. auf 100 g Lebergewicht etwa 1 g Traubenzucker im Blut. *Insulin* hemmt anscheinend den Glykogenabbau in der Leber. — Glykogen bildet sich aus Kohlenhydraten, Eiweiß u. wohl auch aus Fetten. Insulin wäre somit ein echter Antagonist des *Adrenalins*: bei diesem B. von Zucker aus Fett, Sinken des respirator. Quotienten, bei Insulin das Umgekehrte. So erklärt sich das Schwinden der Ketonkörper durch Insulin, die aus Fettsäuren entstehen. — Die im Diabetes gesteigerte Umsetzung von Fett über Ketonkörper zu Zucker, die n. vom Pankreashormon gehemmt ist, wird durch Insulin therapeut. auf die Norm, beim Gesunden sogar unter sie herabgedrückt. — Da der Muskel nur mit Kohlenhydrat arbeiten kann, erfolgt eine das Leben bedrohende Hypoglykämie, die auch beim „Addison" vorliegt.

Das Zuckerspeicherungsvermögen der Organe ist variabel u. hormonal, sowie von der Reizbarkeit der Organe beeinflußt. — Die Zuckerversorgung der Organe erfolgt automat. mit zentraler u. peripher. Beeinflussung: auch im n. Zuckerstoffwechsel gibt es „Bahnung"; Gleichgewichtsfermente gewährleisten die ungestörte n. Assimilation der Nahrungsstoffe. Diabetes ist danach eine Regulationsstörung. — Das gleiche finden wir im W.- u. Salzstoffwechsel. (Diabetes insipidus.) — Der Dispersionsgrad der Eiweißstoffe des Blutes ist konstant, der der Gewebe aber variabel. So erklärt sich der Wechsel im Speicherungsvermögen von W., Ionen, Traubenzucker, Aminosäuren. — Auch das Fieber ist eine zentrale u. peripher. Regulationsstörung. Die peripher. Organe sind außer zentraler u. hormonaler Steuerung weitgehend autonom. Das Eigenleben der Gewebszellen reguliert sich nach den Bedürfnissen, durch Variabilität der Adsorption an den Phasengrenzen. (Wien. med. Wchschr. **74**. 376—80. 903—7. Sep. Abdr. Balneol. Fortbild.-Kurs. Karlsbad 1923. Basel.) MÜLLER.

E. Hédon, *Das Überleben eines Hundes ohne Pankreas durch Insulin.* Exstirpation der Drüse in 2 Sitzungen, 2—3 Insulininjektionen = 2—3 Einheiten täglich. Der Harn behielt immer eine Spur Zucker. 250 g Fleisch täglich (7 kg Gewicht) mit 40 g Brot u. 500 ccm Milch. Keine Ermüdbarkeit, n. Grundumsatz. Dauer bisher 3 Monate. (C. r. soc. de biologie **90**. 920—22. Paris.) MÜLLER.

Carl F. Cori, *Der Einfluß von Insulin auf die Phlorrhizinvergiftung.* Bei Kaninchen im *Phlorrhizin*vergiftungsstadium bewirkt *Insulin* Sinken des Blutzuckers u. Abnahme der Zuckerausscheidung ohne Änderung der N-Ausscheidung u. der B. von Zucker aus Eiweiß. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics **23**. 99—106. Buffalo.) MÜLLER.

A. Desgrez, H. Bierry und F. Rathery, *Die Fettkörper in der Ernährung des Diabetikers.* Vff. beharren gegenüber denjenigen, die Fette oder Eiweißkörper ganz oder fast ganz aus der Nahrung des Diabetikers ausschließen wollen, auf der Notwendigkeit einer Gleichgewichtsernährung. Weitere Unterss. zeigten, daß jeder Kranke einen eigenen Bedarf an Fett hat, der bei schweren Formen des Diabetes im allgemeinen verhältnismäßig gering ist. Die Menge der zuzuführenden Fettkörper hängt von deren chem. Natur u. vom Verhältnis zu den Eiweißstoffen u.

Kohlenhydraten ab. *Insulin* ermöglicht die Assimilation einer größeren Fettmenge; aber selbst bei dessen Anwendung hat sich bei schweren Diabetesfällen nur sehr ausnahmsweise ein völliges Verschwinden der β-Oxybuttersäure feststellen lassen. Die Regelung der Ernährung soll nicht nach deren Auftreten allein, sondern auf Grund von Bestst. von ihr, Ketokörpern überhaupt, Gesamt-N u. Zucker in Blut u. Harn für jeden Fall erfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1771—75.) SP.

George A. Harrop jr. und **E. M. Benedict**, *Die Rolle von Phosphat und Kalium beim Kohlenhydratstoffwechsel nach Insulinanwendung.* (Vgl. S. 358.) Beim schweren Diabetiker nehmen unter Insulinwrkg. anorgan. Phosphorsäure u. K in Serum u. Harn stark ab, auch bei Insulinkrämpfen (bei *Strychninkrämpfen* Zunahme). Vff. nehmen B. einer Glucosephosphatverb. unter dem Einflusse des Insulins an. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. **20**. 430—31. 1923. New York, Columbia Univ.; Presybeterian Hosp.; Ber. ges. Physiol. **24**. 347. 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Rudolf Schoen, *Das Verhalten der Blutgase bei der Betäubung des Menschen mit Acetylen.* (*Zugleich ein Beitrag zur Ausübung der Narcylenbetäubung.*) Das Verh. des O_2 im Arterien- u. Venenblut läßt darauf schließen, daß die Acetylenbetäubung mit starker Einschränkung der Oxydationen einhergeht. Die CO_2 des Blutes nimmt besonders nach Beendigung der Betäubung durch Überventilation ab, mit der Betäubung tritt eine nachweisbare Acidosis auf. Für die klin. Anwendung ist neben dem raschen Eintritt der Sättigung die außerordentliche Breite der betäubenden Konz. des C_2H_2, 20—50 Vol.% im Blute, von Bedeutung. Die daraus hervorgehende Ungefährlichkeit des *Narcylens* als Betäubungsmittel wird durch die Schnelligkeit seiner Ausscheidung aus dem Blute noch gesteigert. (Münch. med. Wchschr. **71**. 889—93. Würzburg, Univ.) FRANK.

E. Philipp, *Beobachtungen bei der Narcylennarkose.* Klin. Bericht. (Münch. med. Wchschr. **71**. 639—41. Berlin, Univ.) FRANK.

Georg Lotheissen, *Über Lokalanästhesie mit Tutocain.* Das *Tutocain* wird als vorzügliches Mittel zur lokalen Anästhesie empfohlen. (Wien. med. Wchschr. **74**. 891—95. Wien, Franz-Josef Spital.) FRANK.

Hans Finsterer, *Lokalanästhesie mit Tutocain bei großen Bauchoperationen.* Klin. Bericht. Das Fehlen auch leichter Vergiftungserscheinungen beim *Tutocain* wird besonders hervorgehoben. (Wien. med. Wchschr. **74**. 895—99.) FRANK.

H. Frese, *Tutocain (ein neues Lokalanästheticum) in der Ophthalmologie.* Klin. Bericht über günstige Erfahrungen mit *Tutocain* in der Augenheilkunde. (Klin. Wchschr. **3**. 1269—71. Berlin, Charité.) FRANK.

R. Gottlieb, *Über die pharmakologische Bedeutung des Psikains als Lokalanästheticum.* Das *Psikain* gleicht im pharmakolog. Verh. durchaus dem Blättercocain, mit dem es das gute Eindringungsvermögen teilt. Die Gefäße werden durch Psikain eher erweitert, ein Zusatz von Adrenalin kehrt diese Erweiterung prompt in Verengerung um. Bei allmählicher Aufnahme von den Schleimhäuten aus fehlen die dem Blättercocain anhaftenden Gefahren vollständig, bei rascher Aufnahme ist die Vergiftungsgefahr erheblich geringer. Zur Erreichung genügender Anästhesie genügen geringere Konzz. von Psikain als von Cocain. Das bis etwa 20% in W. l. Psikain läßt sich ohne Zersetzung bei 100° sterilisieren u. verträgt auch Erhitzung auf 110°. (Münch. med. Wchschr. **71**. 850—51. Heidelberg, Univ.) FRANK.

K. Brodt und **W. Kümmel**, *Klinische Erfahrungen über Schleimhautanästhesie mit Psikain. Psikain* wirkt als Schleimhautanästheticum genau so stark wie Blättercocain doppelter Konz. Die Wrkg. tritt noch mal so schnell ein wie bei letzterem, die Dauer der Anästhesie war für laryngolog. Eingriffe ausreichend. (Münch. med. Wchschr. **71**. 851. Heidelberg, Univ.) FRANK.

K. Beringer und **K. Wilmans**, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung des Cocains und Psikains.* Bei der Darreichung von *Psikain* konnten außer einem gelegentlichen Gefühl von Müdigkeit keinerlei psych. Erscheinungen, besonders weder objektive noch subjektive Zeichen von Euphorie beobachtet werden. Gegenüber Cocain war dieser Unterschied stark ausgeprägt. (Münch. med. Wchschr. **71.** 852. Heidelberg, Univ.) FRANK.

F. Voelcker, *Die Verwendung des Psikains in der Urologie.* Vf. empfiehlt das *Psikain* für die Anästhesie der Schleimhaut in der urolog. Praxis. Es ist ratsam, nicht Lsgg., sondern abgewogene Pulver vorrätig zu halten u. diese jeweils unmittelbar vor dem Gebrauch in W. zu lösen. (Münch. med. Wchschr. **71.** 852. Heidelberg, Univ.) FRANK.

F. Jacobsohn und **Sklarz**, *Die Kalk-Salvarsan-Therapie.* Vff. verwenden eine Lsg. von *Neosalvarsan* in steriler 10%ig. $CaCl_2$-Lsg. in allen Fällen, in denen Neosalvarsan, in W. gel., schlecht vertragen wird. (Klin. Wchschr. **3.** 1267—69. Berlin.) FRANK.

Magnus, *Über einen plötzlichen Todesfall nach intravenöser Wismuteinspritzung.* Bericht über einen plötzlichen Todesfall bei einem 20jährigen Manne nach Einspritzung von 1 ccm *Wismulen* (STROSCHEIN). Vorhergehende 6 Injektionen des gleichen Präparates hatte der Patient ohne jede Störung vertragen. Die intravenöse Art der Einverleibung sollte nur dann in Anwendung kommen, wenn ein weniger gefährlicher Weg durch die Art des Mittels verschlossen ist. (Klin. Wchschr. **3.** 1275—76. Steglitz.) FRANK.

K. B. Lehmann, *Experimentelle Beiträge zum Studium der chronischen Bleivergiftung.* Unter teilweiser Mitwirkung von **Ph. O. Süßmann**, **Ferd. Weindel**, **Paul Argus**, **Paul Benz**, **Albert Bundschuh**, **Friedr. Hetzel**, **Hans Jobs**, **Anton Sohler** u. **Paul Wenk** (vgl. Ztschr. f. Gewerbehygiene 10. 1922). Vf. füttert Katzen u. Hunde mit feinst gemahlenem Bleiglanz ohne irgend ein patholog. Symptom zu finden. Bei Fütterung mit metall. Pb starben sämtliche Tiere. Für Bleiweiß waren Dosen über 14 mg pro Tag tödlich. Ebenso wirkte Jodblei. Das Blutbild zeigte auch bei n. Meerschweinchen 3—13 granulierte Erythrozyten in 100 Gesichtsfeldern. Die Morgen- u. Abendzahlen unterschieden sich meist erheblich. Vff. sind der Ansicht, daß die bei Bleivergiftung auftretenden polychromat. u. granulierten Erythrozyten als junge n. oder patholog. regenerierte u. nicht als alte degenerierte Formen aufzufassen sind. Das gleiche Blutbild konnte auch durch Aderlaß hervorgebracht werden. Bei Katzen, Ratten, Meerschweinchen, Tauben u. Hühnern ging die Zahl der granulierten u. polychromat. Erythrozyten nur im Groben parallel. Die Zahl der polychromat. ist gewöhnlich bei Katzen u. Ratte viel größer u. nähert sich während des Vers. selten der Zahl 0, während die Zahl der granulierten Erythrozyten zeitweise für einige Tage auf 0 in 100 Gesichtsfeldern sinkt. Die schwankenden Zahlen sind kein Maßstab für die Schwere der Erkrankung. Tauben waren besonders widerstandsfähig gegen Blei, Ratten starben um so später, je größer die Bleimengen waren, die sie erhielten. Alle mit Blei vergifteten Tiere zeigten die gleichen nervösen Erscheinungen. Anfangs periphere oder spinale Reizungs- oder Lähmungserscheinungen, dann einzelne maniakal. u. bei allen Tieren epileptiforme Anfälle. (Arch. f. Hyg. **94.** 1—40. Würzburg, Hygien. Inst.) WEILER.

F. Kagan, *Experimentelle Studien über den Einfluß technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus.* XXXVI. *Aceton.* Zur Feststellung der schädlichen Wrkg. der Acetondämpfe auf Arbeiter machte Vf. Vergiftungsvers. an Katzen, die er Acetondämpfe inhalieren ließ. Die Menge des verbrauchten Acetons ergab sich 1. durch Wägung einer mit dem Gifte gefüllten Flasche vor u. nach dem Vers., 2. durch chem. Best. nach MESSINGER. Bei Dosen

von 8—10 mg im l trat nur Tränen- u. Speichelsekretion ein, bei höheren Dosen meist nach $^1/_2$ Stde. Benommenheit u. Schläfrigkeit, später Symptome zentraler Reizung, Schwindel, schließlich ton. Krämpfe, Muskelzuckungen, die auch bei tiefer Narkose andauerten. Bei den chron. Dosen zeigte sich, daß 3—5 mg ohne Schaden vertragen werden u. bei größeren Dosen Gewöhnungserscheinungen sich bemerken lassen. Zur Best. der Aufnahme von Aceton am Menschen machte Vf. einige Verss. an sich selbst. Es wurden bei 5 Min. langer Atmung durch 10%ig. Acetonlsgg. 71% absorbiert, bei 15 Min. durch 5%ig. Acetonlsg. 77%. Zum Schluß folgen einige Angaben über die relative Verdunstungsgeschwindigkeit des Acetons. (Arch. f. Hyg. **94**. 41—53. Würzburg, Hyg. Inst.) WEILER.

Alfons Gersbach, *Über die sogenannten Vanillevergiftungen.* Auf Grund seiner Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß es sich bei sogenannten *Vanillevergiftungen* aller Wahrscheinlichkeit nach um echte Paratyphosen handelt, daß aber der Vanillegehalt der Speisen auf das Zustandekommen dieser Vergiftungen keinen Einfluß ausübt. (Klin. Wchsch. **3**. 1278—80. Frankfurt a. M., Univ.) FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Heber W. Youngken, *Eine Übersicht der Literatur in pharmazeutischer Botanik und Pharmakognosie von 1. August 1922 bis 1. August 1923.* (Journ. Amer. Pharm. Assoc. **13**. 536—46.) BEHRLE.

A. Boivin, Jean Oddo und **Chosson**, *Einfache Technik zur Herstellung gereinigten Insulins.* 600 g Pankreasgewebe mit 1 l 95%ig. A. u. 3 ccm HCl von 22° Bé. bei 60—65° 1 Stde. Filtrat 1 l, in offenen Petrischalen bei 32° 20 Stdn. Rest 100 ccm; dazu 40 g $(NH_4)_2SO_4$, lösen, in Eisschrank über Nacht. Zentrifugieren, Nd. l. in 20 ccm 70%ig. A., filtrieren, 100 ccm 95%ig. A. zum Filtrat. 24 Stdn. in Eisschrank. Zentrifugieren, Nd. l. in 200 ccm $^1/_{100}$-n. H_2SO_4 mit 5‰ Phenol. Durch Chamberlandkerze filtrieren. Injektionen sind schmerzlos, ohne lokale Reizung. (C. r. soc. de biologie **90**. 853—54. Marseille.) MÜLLER.

Theodor Budde, Berlin-Schöneberg, *Darstellung von im Magensaft unlöslichen Derivaten von Eiweißabbauprodukten*, darin bestehend, daß man Lsgg. von reiner Albumose mit Lsgg. von Tannin oder anderen Gerbsäuren unter Vermeidung eines Überschusses an Gerbsäuren zusammenbringt u. das Gemisch solange erwärmt, bis die betreffende Albumosegerbsäureverb. sich als geschmolzene weiche M. abscheidet. — Das so erhaltene *Albumosetannat* ist nach dem Waschen mit w. W. u. Trocknen durch Pepsinsalzsäure bei 40°, im Gegensatz zu den Peptontannaten, nicht mehr spaltbar u. abbaufähig. Zwecks Vermeidung der B. l. Verbb. ist bei der Herst. der Albumosetannate ein Überschuß an Gallusgerbsäure nicht anzuwenden. Das gelbliche, geschmack- u. geruchlose, in W. u. $(NH_4)_2CO_3$-haltigem W. unl., in wss. NH_3 u. Na_2CO_3 klar l., in Säuren unl. Prod. findet therapeut. Verwendung. Gegenüber dem gehärteten Tanninum albuminatum besitzt es den Vorzug der leichteren Assimilierbarkeit vom Darmtractus aus. (**D. R. P. 391999** Kl. 12p vom 11/6. 1921, ausg. 14/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Rudolf Ehrenberg, Göttingen, *Herstellung hochwirksamer eiweißverdauender Fermente aus Proteinen*, 1. dad. gek., daß solche Proteine, die an sich keine oder fast keine Fermenteigenschaften zeigen, in einem schwach alkal. Medium bei mäßig gesteigerter Temp. (etwa 37°) einige Zeit stehengelassen werden, wobei zweckmäßig Zusätze zur Fernhaltung oder Unterdrückung der Entw. von Bakterien u. Fäulniskeimen gemacht werden. — 2. dad. gek., daß Phosphatlsgg. als alkal. Medium benutzt werden. — 3. dad. gek., daß das Verf. in einer Dialysiervorr. ausgeführt wird, wobei dasselbe alkal. Medium als Außenlsg. benutzt wird. — 4. dad. gek.,

daß das in Lsg. befindliche Umwandlungsprod., zweckmäßig nach vorheriger Abscheidung der Trübungen u. sonstigen festen Bestandteile durch Filtration, Zentrifugieren o. dgl., bei niedriger Temp. u. im Vakuum eingedampft wird. — Ein Beispiel für die Herst. eines *trypt. Ferments aus Casein* ist angegeben. Das in fester Form abgeschiedene Prod. ist ein gelbliches, amorphes, etwas hygroskop., in W., Alkalien, Säuren u. Glycerin l., beim Erhitzen ohne anorgan. Rückstand verkohlendes Pulver u. enthält C, N u. P. Die Fermente finden zur Aufschließung des Osseins u. Leimleders bei der Herst. von Leim u. Gelatine, für die Beizung u. Äscherung von Häuten in der Gerberei, sowie bei der Herst. von Nährmitteln u. therapeut. Präparaten techn. Verwendung (hierzu vgl. auch EHRENBERG, Naturwissenschaften **10.** 20; C. **1922.** I. 442. Biochem. Ztschr. **128.** 431—49; C. **1922.** III. 178. EHRENBERG u. LOEWENTHAL, Klin. Wchschr. **2.** 81—82. 696—97; C. **1923.** III. 71.) (**D. R. P. 391675** Kl. 12p vom 23/11. 1921, ausg. 10/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Eduard Jena, Biberach, Riß, *Herstellung von spezifischen Fermentheilmitteln*, 1. dad. gek., daß man auf die Kulturen der betreffenden Bakterien Verdauungsfermente in solcher Menge einwirken läßt, daß über die Spaltung hinaus eine Doppelbindung der Fermente mit den Spaltungsprodd. erfolgt. — 2. dad. gek., daß zuerst eine saure u. dann eine alkal. Lsg. oder Emulsion der Verdauungsfermente zur Einw. gebracht wird. — Zu einer *Tuberkuloseemulsion* wird z. B. im Brutschrank eine wss. Lsg. von *Pepsinum absol.* u. Milchsäure tropfenweise während 12 Stdn. zugegeben u. solange das Ganze der Brutschrankwärme überlassen, bis eine Probe den Zerfall der Bakterienleiber ergibt. Nach Absättigung mit der äquivalenten Menge Na_2CO_3 wird wiederum tropfenweise eine wss.-alkal. Emulsion von *Pancreatinum absol.* u. Na_2CO_3 innerhalb 12 Stdn. zugegeben u. die Einw. solange fortgesetzt, bis das mkr. Bild eine völlige Lsg. der Bakterienleiber zeigt. Das mit Milchsäure neutralisierte Prod. wird durch Zusatz eines die Fermente nicht schädigenden Desinfektionsmittels, wie CH_2O oder Hexamethylentetramin, haltbar gemacht u. entweder in entsprechender Verd. in Ampullen gefüllt oder bei einer 40° nicht übersteigenden Temp. im Vakuum zur Trockne gebracht. Es gelingt so, einen sehr weit entgifteten, die fermentativen Eigenschaften der Immunkörper besitzenden *Tuberkulosefermentimpfstoff* herzustellen. Das Verf. ist auch auf andere Bakterienreinkulturen u. andere tier. Fermente, wie Erepsin, Lipase, Nuclease, Diastase, anwendbar. (**D. R. P. 391699** Kl. 30h vom 13/3. 1921, ausg. 11/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Friedrich Schmidt-La Baume, Klettwitz, Niederlausitz, *Herstellung eines innerlich verwendbaren spezifischen Heilmittels gegen Syphilis*, 1. dad. gek., das Blut, Serum oder Gewebesaft von syphilit. erkrankten Säugetieren, die positive Wa. Rk. zeigen, mit möglichst hoch konz. abgetöteter Kultur oder Aufschwemmung von Spirochaeta pallida gemischt, das Gemisch getrocknet u. zu Pulver zerrieben wird. — 2. dad. gek., daß Blut, Serum oder Gewebesaft benutzt wird, der dem erkrankten Säugetier im Stadium der Jarisch-Herxheimerschen Rk. entnommen wird. — 3. dad. gek., daß die Trocknung ohne Anwendung von Hitze erfolgt. — 4. dad. gek., daß das Prod. noch mit getrockneten, gepulverten, syphilit. erkrankten Organteilen von Säugetieren gemischt wird. — Z. B. werden Kaninchen in Abständen von 5 Tagen steigende Dosen von menschlichem Herxheimer-Blut in die Ohrvene u. unter die Haut gespritzt. Nach Auftreten impfsyphilit. Erscheinungen u. positiver Wa.-Rk. wird das Blut des geschlachteten Tieres steril aufgefangen. Muskeln, Knochen u. Organe werden nach mechan. Zerkleinerung unter hohem Druck ausgepreßt u. der so gewonnene Gewebesaft alsdann mit dem Blut zu gleichen Teilen gemischt. Dieses Gemisch vereinigt man mit einer Aufschwemmung einer Kultur von Spirochaeta pallida in physiolog. NaCl-Lsg., gießt die M. als solche oder, zwecks Herst.

eines Präparats mit stärkerer Wrkg., nach Zugabe getrockneter syphilit. erkrankter Tierorgane auf Oblaten aus u. trocknet sie unter Anwendung des elektr. Fächers, ohne Anwendung von Hitze u. Chemikalien. Schließlich wird das Prod. gepulvert. Das fl., nicht getrocknete, unter Zusatz eines Konservierungsm. in zugeschmolzenen Glasröhrchen aufzubewahrende Zwischenprod. kann als Hautimpfstoff zu diagnost. Zwecken oder therapeut. als Impfstoff verwendet werden, wobei es vorzeitige Abwanderung der Spirochaeten aus der Haut ausgleicht u. unter Hervorrufung künstlicher Hauterscheinungen einen Schutz gegen Späterkrankungen des Centralnervensystems bewirkt. Das Mittel kann auch eine Immunisierung gegen Syphilis herbeiführen, da z. B. nach seiner Verabfolgung an Tiere die Einimpfung lebender Syphiliserreger in die Augenbindehaut keine krankhaften Veränderungen erkennen läßt. (D. R. P. 391629 Kl. 30h vom 23/5. 1922, ausg. 8/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Eduard Jena, Biberach, Riß, *Verfahren zur Gewinnung von den Immunkörpern ähnlichen Stoffen*, 1. dad. gek., daß man auf die Toxine oder artfremde Fermente oder auf Gemenge davon Fermente, zweckmäßig im Nährsubstrat oder im Wege der Einspritzung in den Tierkörper, einwirken läßt u. dann in üblicher Weise das Serum gewinnt. — 2. dad. gek., daß Sekrete nicht rein fermentativer Art zugesetzt werden. — Man bringt am besten das betreffende Toxin in Lsg. mit einem möglichst arteigenen, aber inaktivierten Eiweißstoff (Blutserum) zusammen u. setzt diese Lsg. der Verdauung mit Fermenten aus. Es können auch noch Drüsensekrete von nicht rein verdauender Wrkg., wie Schilddrüsen-, Gallensekrete oder Phosphatide, zugesetzt werden. Ferner kann man das Verf. auch am lebenden Körper ausführen. Hierzu spritzt man den Tieren zuerst intravenös Fermentlsg. ein u. injiziert kurze Zeit darauf das Toxin. Durch allmähliches Steigern erhält man ein Serum, das den Tieren abgenommen, selbst die Fermentbindung aufweist. Besonders in Fällen, in denen die Diagnose nicht unmittelbar auf das Toxin u. die Bakterienart hinweist, u. auch bei Infektionen, bei denen die betreffende Bakterienart noch nicht gezüchtet werden konnte, ist das Verf. unmittelbar auf den lebenden Körper übertragbar. Durch Injektionen von Reinfermenten höchsten Titers, rein oder mit inaktivierten Eiweißstoffen gemischt, können auch hier die entsprechenden Ferment-Toxinbindungen erreicht werden. Schließlich kann man eine B. der spezif. Körper auch dadurch erzielen, daß man die gestörte Hautoberfläche einer wiederholten stärkeren Fermenteinw. aussetzt. Beispiele sind angegeben für die Herst. von *Immunseren* aus: *Diphtherietoxin*, *Blutserum* u. *Pancreatinum absol.*, — aus: *Krebszellen*, *Pepsin*, inaktiviertem *Blutserum* u. *Pankreatin* unter Zusatz von Milchsäure, Na_2CO_3 u. Na-Cholat, — sowie durch wiederholte intravenöse Injektion von *Pepsin* bezw. *Trypsin* oder *Lipase* u. *Maul-* u. *Klauenseuchelymphe* in *Meerschweinchen* oder *Schweine* u. Verarbeitung des Blutes der so behandelten Tiere auf Serum in üblicher Weise. (D. R. P. 392055 Kl. 30h vom 10/5. 1921, ausg. 15/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

S. Bergel, Berlin-Wilmersdorf, *Herstellung eines Blutstillungs-, Wundheilungs- und Knochenneubildungsmittels*, dad. gek., daß man den Tieren nach einer Injektion von J-Tinktur gepulvertes Blutfibrin in die Brust- u. Bauchhöhle spritzt, das Blut der so vorbehandelten Tiere zusammen mit dem Blut anderer unter Verhinderung der Gerinnung in an sich bekannter Weise entnimmt u. nach Entfernung der roten Blutkörperchen das Blutplasma mit den Plättchen u. den weißen Blutkörperchen dadurch zur Gerinnung u. Fibrinabscheidung bringt, daß man das durch die Vorbehandlung gewonnene serös-fibrinöse Exsudat mit demselben vermischt u. bei Körpertemp. mehrere Stdn. stehen läßt, worauf das gesamte Fibrin von der Fl. getrennt, gewaschen, bei niedrigen Tempp. getrocknet, gepulvert, in trockenem Zustande durch Erhitzen keimfrei gemacht u. gegebenenfalls mit anderen Mitteln kombiniert wird. — Das Prod. hat die Fähigkeit, fl. Blut- u. Lymphplasma schnell u. intensiv zur Gerinnung zu bringen, u. stellt eine den natürlichen Verhältnissen

möglichst angepaßte biolog. Einheit dar. Es wird sowohl äußerlich als Pulver, gegebenenfalls mit anderen Präparaten, ferner als Salbe oder in Verbandstoffe imprägniert, als auch zu Injektionen unter die Haut, besonders die Knochenhaut, verwendet. (D. R. P. **390449** Kl. 30h vom 16/7. 1921, ausg. 19/2. 1924.) SCHOTTL.

Julius Wohlgemuth, Charlottenburg, *Herstellung eines Quecksilberpulvers und einer fettlosen Quecksilbersalbe bezw. -emulsion*, dad. gek., daß man metall. Hg durch mechan. Maßnahmen mit Talkum in feinste Verteilung bringt, worauf dieses Pulver durch Mischen mit W. in Form einer Salbe oder Emulsion gebracht werden kann. — Da das Talkum ein besonders starkes Dispergierungsvermögen für Hg besitzt, gelingt es mit ihm viel größere Mengen Hg in Pulverform überzuführen, als mit dem bisher verwendeten Gummi arabicum oder $CaCO_3$. Das unbegrenzt haltbare Pulver gibt beim Anreiben mit W. eine Salbe oder Emulsion, die als Ersatz für graue Salbe therapeut. Verwendung finden kann. (D. R. P. **392714** Kl. 30h vom 16/11. 1922, ausg. 24/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

J. Moczala, *Neue chemisch-technische Geräte aus Rosenthal-Porzellan.* Die Porzellanfabrik PH. ROSENTHAL & CO., Marktredwitz, Bayern, stellt *Uhrgläser* aus Porzellan, weiß u. dunkelblau (vgl. KREIS, Schweiz. Apoth.-Ztg. **61**. 594; C. **1924**. I. 363) her u. *Exsiccatoreinsatzplatten*, die sich aus 6 dreieckigen Feldern zusammensetzt, deren Wände sich nach unten zu verschieden großen Öffnungen verjüngen. (Chem.-Ztg. **48**. 398. Marktredwitz.) JUNG.

L. Zakarias, *Die glühbaren Polydynfilter für Membranfiltration (Ultrafiltration) und quantitative Analysen.* Um ausglühbare Filter zu erhalten, hat Vf. Goochtiegel und Büchnertrichter in *Membranfilterapp.* umgewandelt u. poröse Unterlagen aus unglasiertem Porzellan, gesintertem Glas usw. mit abgerundeten Kanten herstellen lassen. Zum Goochtiegel wurde ein bodenloser Porzellaneinsatz, ein Gummiring, eine Filterplatte u. eine metallene Befestigungsvorrichtung ausgearbeitet. Als Filter kann man Membranfilter oder unglasierte Porzellanscheiben, gegebenenfalls mit Kollodium, verwenden. Statt mit Nitrocellulose arbeitet man am besten mit Acetylcellulose. Abbildungen im Original. Die Teile bringen die Polydynwerke, kolloidchem. Fabrik in Staab bei Pilsen in Verkehr. (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 425. Prag.) JUNG.

W. A. Roth, *Ein einfaches chemisches Mittel, die Wirksamkeit einer Rührvorrichtung zu prüfen.* Die Vorteile und Nachteile von *rotierenden* u. von *Hubrührern in Calorimetern* werden auseinandergesetzt. Unter der *Verbrennungsbombe* stagniert das W. bei ungenügender Rührung leicht. Um die Rührung zu erproben, wird ein Krystall $KMnO_4$ in einem Ag-Drahtnetz oder eine Pastille von $Na_2SO_4 \cdot 10\,aq$ mit eingepreßtem $KMnO_4$-Krystall unter der Bombe zwischen deren Füßen befestigt und das Inlösunggehen zeitlich mittels Titration (mit $^1/_{50}$ n. Oxalsäure) oder Best. des Leitvermögens zeitlich verfolgt. Nach 10 Min. war alles Salz ohne B. von Schlieren gel. — Es ist zweckmäßig, den rotierenden Rührer in einem Calorimeter so anzuordnen, daß er zu der Stelle, wo die Rührung am stärksten sein muß, symmetr. steht (Ausbildung von stehenden Wellen). (Ztschr. f. physik. Ch. **110**. 57—59. Braunschweig, Techn. Hochsch. W. A. ROTH.

F. Pollitzer, *Zur Bestimmung der Gasdichte.* Vf. beschreibt ein Verf., das auf der direkten Best. des Gewichtsunterschiedes einer senkrechten Gassäule bestimmter Höhe gegen eine ebenso lange Säule eines Vergleichgases beruht (vgl. TOEPLER, Wied. Ann. **57**. 311. [1896]). Zwei Steigrohre, die oben in ein Puffergefäß münden, können durch je einen Zweiweghahn mit der Gaszufuhr oder mit einem Differential-Fl.-Manometer verbunden werden. Das Verf. kann wegen

seiner Einfachheit u. Genauigkeit vielfach die Ausströmungsmethode ersetzen. Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 459—61. Höllriegelskreuth b. München.) JUNG.

T. R. Briggs, *Die Auffindung konstant siedender Gemische.* Die bekannte Tatsache, daß sich die Zus. konstant sd. Gemische mit dem Druck ändert, läßt sich leicht zu ihrer Unterscheidung von einheitlichen Verbb. benutzen. Man destilliert von der bei gewöhnlichem Druck konstant sd. Fl. einen Teil bei stark vermindertem Druck ab u. umgekehrt u. vergleicht Destillat u. Rückstand entweder analyt. oder physikal., z. B. durch Best. der D. Verss. mit den Systemen *W.-HCl* u. *A.-Bzl.* sind in beiden Richtungen ausgeführt u. tabellar. angegeben. (Journ. Physical Chem. **28**. 644—50. CORNELL-Univ.) HERTER.

Charles P. Turner und **B. W. Winship**, *Bestimmung des Gasflusses nach der Mischungsmethode.* CREWDSON zeigte, daß die Best. der Durchflußgeschwindigkeit von W. mittels Salzmethode möglich ist (Chem. Metallurg. Engineering **30**. 59; C. **1924**. I. 1443.) Eine genau analoge Methode, wobei NH_3-Gas u. Luft an Stelle von NaCl u. W. angewandt werden, wird zur Best. der Gasgeschwindigkeit benutzt. Aus der NH_3-Best. — Zeichnung des Aufbaues des App. s. Arbeit — kann dann die Luftmenge, die durch einen App. in bestimmter Zeit geht, berechnet werden. (Chem. Metallurg. Engineering **30**. 633—35. Steelton Plant, Bethlehem Steel Co.) WI.

Morton Mc Cutcheon und **Baldwin Lucke**, *Der Mechanismus der Vitalfärbung mit basischen Farbstoffen.* Vff. benutzt Lsgg. von NH_4OH, NaOH bezw. HCl, CO_2 zur Erzeugung verschiedener intra- u. extracellulärer Rkk. bei Seesternneiern, Gonionemus u. Nitellazellen. Die Färbung mit Neutralrot oder Brillantkresylblau wird erhöht durch wachsende extracelluläre Alkalinität, aber gehemmt durch ansteigende intracelluläre Alkalinität. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu den Anschauungen, daß die Zellfärbung mit bas. Stoffen hauptsächlich beherrscht wird durch eine Verb. der Farbstoffe mit Zelleiweiß, u. paßt mehr zu der Ansicht, daß es sich um eine Verb. mit sauren Substraten handelt. (Journ. Gen. Physiol. **6**. 501—7. Pennsylvania, Univ.) WOLFF.

R. Feulgen und **K. Voit**, *Über den Mechanismus der Nuclealfärbung.* II. *Über das Verhalten der Kerne partiell hydrolysierter mikroskopischer Präparate zur fuchsinschweßligen Säure nach voraufgegangener Behandlung mit Phenylhydrazin.* (I. vgl. S. 85.) In Bestätigung der in früheren Mitteilungen (l. c.) geäußerten Vermutung, daß die Nuclealfärbung auf einer Rk. freier Thyminsäure mit dem Nuclealreagens beruht, konnte gezeigt werden, daß mikroskop. Schnitte, in welchen die Thyminsäure aus der Thymonucleinsäure durch partielle Säurehydrolyse in Freiheit gesetzt worden war, nach Vorbehandlung mit Phenylhydrazin die Nuclealrk. nicht mehr gab, weil durch das Phenylhydrazin die maßgebenden reaktionsfähigen Gruppen bereits besetzt waren. (Ztschr. f. physiol. Ch. **136**. 57—61. Gießen, Univ.) GUGGENHEIM.

A. Mallock, *Brechungsindices von Gummiarten.* Korrektur des Vfs. zu seiner früheren Arbeit (S. 85) bezüglich der Berechnungsweise der Brechungsindices u. tabellar. Aufzählung der Indices von 39 Substanzen (von $\mu = 1{,}333$ bis zu $\mu = 2{,}61$), darunter von 6 Gummiarten ($\mu = 1{,}34$ bis $\mu = 1{,}45$). (Nature **113**. 643. Exeter, Baring Crescent 9.) FRANKENBURGER.

Harold Hunter, *Eine intensive Lithiumflamme zu polarimetrischem Gebrauch.* Am Boden einer Pulverflasche befindet sich eine wenigstens 3 cm hohe Schicht von trockenem Li_2CO_3. H_2 wird durch ein ausgezogenes Rohr bis nahe an den Boden geleitet u. verläßt die Flasche durch ein als Brenner dienendes Quarzrohr, der von einem zur Zuleitung von O_2 zur Flamme dienenden Glasmantel umgeben ist. Das „reine" $LiCO_3$ enthält genug Na, daß die Flamme intensiv gefärbt wird u. man gleichzeitig die Li- u. Na-Linie mit einem Spektroskop für direkte Sicht

ablesen kann, während die orangefarbene Li-Linie zu schwach ist. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 1401. Battersea Polytechn.) SPIEGEL.

C. Risch, *Eine titrimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration.* 100 g Seewasser + 0,5 ccm Phenolphthaleinlsg. (1 g : 100 g 96%ig. A.) werden mit 100 ccm dest. W. verglichen, dem $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$-Lsg. bis zur Farbgleichheit zugesetzt wird; nach den verbrauchten ccm kann p_H auf beigefügter Kurve abgelesen werden. p_H 8,1—9,2 ist so genau bestimmbar. (Biochem. Ztschr. **148**. 147—49. Bärwalde [Neumark].) WOLFF.

N. Howell Furman, *Elektrotitration mit Hilfe der Luftelektrode.* Vf. verwendet bei der elektrometr. Titration an Stelle einer Sauerstoffelektrode eine Luftelektrode. Die Verss. erstrecken sich auf die Titrationen von alkal. Na_2CrO_4-Lsg. mit HCl, wobei die Potentialkurve zwei starke Steigungen, den neutralen Chromatpunkt u. den Dichromatpunkt aufweist, als auch auf die Best. von Na_2CO_3 u. NaOH mit HCl. Ferner wird eine Methode zur Best. von Chromat u. Dichromat nebeneinander angegeben, die auf zweierlei Weise ausgeführt werden kann. I. Der Mischung wird zur Erkennung des Chromates Säure zugegeben, bis der Dichromatpunkt erreicht ist, u. das gesamte Chromat dann mit NaOH oder nach Ansäuern mit $FeSO_4$-Lsg. titriert. II. Man titriert zuerst das Dichromat mit Alkali bis zum Chromatpunkt u. dann das gesamte Chromat mit Säure, an deren Stelle nach starkem Ansäuern auch die Best. mit $FeSO_4$ treten kann. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 79—88. 1923. Princeton University.) LÜDER.

Robert N. Nye, *Ein vereinfachtes Wasserstoffelektrodengefäß.* Der App. besteht im wesentlichen aus der H-Elektrode nach BUNKER u. einer gesätt. Kalomelelektrode. Zwischen beide wird mittels einer gesätt. KCl-Lsg. die zu untersuchende Fl. geschaltet. Bzgl. der konstruktiven Einzelheiten in der Apparatur sei auf die beiden Abb. des Vfs. verwiesen. Vorteile der Anordnung: das Potential stellt sich binnen kurzer Zeit konstant ein, die Resultate sind leicht reproduzierbar, Genauigkeit durch Vergleich mit einer Clarkschen Schüttelelektrode geprüft. Die Anwesenheit von CO_2 stört nicht, solange sie nicht einen bedeutenden Faktor der [H'] darstellt. Der App. ist besonders brauchbar für konz. Antitoxinsera, Pufferlsgg., Nährböden. (Journ. Immunology **9**. 207—12. Boston, Antitoxin and Vaccine Lab.) WEILER.

George S. Tilley und **Oliver C. Ralston**, *Eine elektrometrische Methode zur Überwachung gewisser anorganischer hydrolytischer Reaktionen.* Unter Anwendung der Luftelektrode lassen sich gewisse Prozesse verfolgen, die auf teilweiser hydrolyt. Fällung von Metallsalzlsgg. beruhen. Nach der Methode der Elektrotitration wird z. B. eine techn. $ZnSO_4$-Lsg. durch Zusatz von MnO_2 u. Einblasen von Luft vom Eisen befreit. Die aufgenommene Potential-Zeitkurve verflacht sich mit abnehmendem Fe-Gehalt mehr u. mehr, u. sobald die Lsg. Fe-frei ist, erfolgt keine Änderung des Potentials mehr. Außerdem haben Vff. die Fällung von Fe aus Cu-Laugen mit Hilfe von $CaCO_3$ in einer Potentialkurve dargestellt, welche es ermöglicht, das Ende der Fe-Fällung an einem steilen Abfall der Kurve genau zu erkennen. Diese Methode läßt sich auch auf andere ähnliche Prozesse ausdehnen. (Trans. Amer. Electr. Soc. **44**. 31—42. Berkeley, Californien.) LÜDER.

L. Michaelis und **M. Maeda**, *Wesen und Vorteile der Jodo-Acidometrie beim Mikro-Kjeldahl-Verfahren.* Unters. über den Einfluß der [H'] auf die Rk. $5J' + JO_3' + 6H' \rightarrow 3H_2O + 6J$ ergibt Endpunkt der Titration bei $p_H = 6,3$ bis höchstens 6,5, also gerade wie für die Best. von NH_3 erwünscht. Die Gefahr, daß der Endpunkt durch CO_2 unscharf wird, ist bei der jodometr. Titration geringer als bei derjenigen mit Lauge. (Aichi Journ. ob exp. med. **1**. 51—59. 1923. Nagoya, Aichi med. Univ.; Ber. ges. Physiol. **25**. 14. 1924. Ref. PINCUSSEN.) SPIEGEL.

Anton Skrabal, *Über das Altern der maßanalytischen Thiosulfatlösung.* (Vgl. HAHN u. WINDISCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**. 3163; C. **1923**. II. 75.) Auch bei 222 Tage alten 0,1-n. $Na_2S_2O_3$-Lsgg. ist die Titeränderung nur gering, in Lsgg., deren W. aus einer Kupferblase dest. wurde, betrug sie 1,28%, in besonders mit Cu infizierten Lsgg. 2,90%. Konz. Lsgg. sind beständiger als verd. Die Beständigkeit ist in schwach alkal. Lsgg. am größten. Ein konstanter Grenztiter ist vom Vf. nicht beobachtet worden. In sauren Lsgg. überwiegt Titerabnahme, in alkal. Titerzunahme. Die opaleszierenden Lsgg. zeigten einen an H_2S erinnernden Geruch. Es wird für möglich gehalten, daß in diesen Lsgg. SO_2 u. H_2S unter B. von Polythionsäuren reagieren. (Ztschr. f. anal. Ch. **64**. 107—12. Graz, Univ.) JOS.

Albin Kurtenacker, *Über Anwendungen der Aldehyd-Bisulfitreaktion in der Maßanalyse.* (Vgl. S. 86.) Die Aldehyd-Bisulfitrk. wird zur Best. von $Na_2S_2O_5$, welches in neutraler oder essigsaurer Lsg. nicht mit CH_2O reagiert, neben Bisulfit oder Sulfit angewandt. Die Titration mit Jod verläuft ebenso glatt wie bei Abwesenheit von CH_2O. (Ztschr. f. anal. Ch. **64**. 56—61. Brünn, Deutsche techn. Hochschule.) JOSEPHY.

W. Moldenhauer, *Beitrag zur Gasanalyse.* Vf. beschreibt eine Niveaugasbürette (Hersteller: EBERHARDT & METZGER Nachf., Darmstadt, Elisabethenstr. 47). Sie besitzt 2 Stutzen, die durch einen Glashahn mit schräger Bohrung in der einen Stellung kommunizieren. Bei Drehung um 180° wird der eine Stutzen mit dem Inneren verbunden. Die Bürette läßt sich der Hempelschen Anordnung einfügen; man muß die Capillare der Gaspipette zu einem rechten Winkel umbiegen. (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 424—25. Darmstadt, Techn. Hochsch.) JUNG.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Hugo Ditz und Franz Kanhäuser, *Die Bestimmung von Schwefeldioxyd in technischer Schwefelsäure.* Vff. beschreiben ein Verf. zur Best. von SO_2 in techn. H_2SO_4, welche auch noch durch SeO_2 u. As_2O_3 verunreinigt ist, welches darin besteht, daß SO_2 durch einen CO_2-Strom aus der H_2SO_4 entfernt u. in einem Lungeschen Zehnkugelrohr in Jodlsg. aufgefangen wird. Die prakt. vollständige Verflüchtigung wird bei der SO_3-reichsten Säure in 6 Stdn. erzielt. Bei der Unters. von rauchender, freies SO_3 enthaltender H_2SO_4 ist es nötig, die Säure erst auf 100% zu verdünnen. (Ztschr. f. anal. Ch. **64**. 28—37. Prag, Deutsche techn. Hochsch.) JOSEPHY.

S. Hasselskog, *Jodid-Jodatbestimmungen.* Zur Best. des Jods in KJ versetzt man 10 ccm oder mehr von der Jodidlsg. in einem Kolben mit ca. 1 ccm verd. H_3PO_4, 50 ccm W. u. einem Überschuß KJO_3-Lsg., nach 2—3 Min. fügt man so viel gesätt. Lsg. von Na_2HPO_4 zu, daß neutral oder alkal. gegen Lackmus, ferner ca. 1 g $NaHCO_3$ (carbonatfrei) u. eine zur Lsg. des bei der Oxydation freigewordenen Jods hinreichende Menge KJ. Dann titriert man mit $^1/_{10}$-n. As_2O_3 u. Stärkelsg. Da nur $^5/_6$ des abgeschiedenen Jods vom Jodid stammen, entspricht 1 ccm $^1/_{10}$-n. As_2O_3 $5 \times 0{,}012692/6 = 0{,}01058$ g Jod. — Die Ergebnisse stimmen mit denen nach dem Verf. von E. MÜLLER u. WEGELIN (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. **52**. 755. **53**. 20; C. **1913**. II. 2059) erhaltenen völlig überein, doch hat die „Phosphatmethode" viele Vorzüge vor dieser. — Um den Gehalt an Jodat allein in einem Jodid zu bestimmen, wäre es natürlich zu umständlich, die Phosphatmethode zu verwenden, zumal eine solche Best. durch Titration mit $Na_2S_2O_3$ in saurer Lsg. sehr leicht auszuführen ist. Handelt es sich indessen darum, in einem Prod. sowohl das Jodid als auch das Jodat zu bestimmen, kann man das Verf. mit größtem Vorteil benutzen. (Arch. der Pharm. **262**. 28—34. Stockholm.) DIETZE.

Lowell H. Milligan, *Die quantitative Bestimmung von Reduktionsprodukten von Lösungen freier Salpetersäure: nämlich Stickstoffdioxyd, Stickoxyd, Stickoxydul,*

Stickstoff, salpetrige Säure und Salze von Hydroxylamin, Hydrazin und Ammoniak. Bei der Red. von HNO_3 durch Metalle u. stark reduzierend wirkende Salze (Stanno-, Cupro- etc. Salze [„o"-Salze]) können alle oben genannten Verbb. entstehen. Vf. geht zunächst auf die Best. der einzelnen Substanzen, dann auf die ihres Gemisches ein. Auf die Nachprüfung bekannter Verff. kann hier nicht eingegangen werden. Es werden nur die als am besten empfohlenen Methoden erwähnt. — NO_2 reagiert quantitativ mit konz. H_2SO_4 nach. (I.). Man bestimmt den Gesamt-N mit Hg im Nitrometer, den Nitrosyl-N manganometr. Bei Abwesenheit von NO beträgt er $^1/_2$ des Gesamt-N. — In Anwesenheit von NO treten dazu die Rkk. (II.) u. (III.).

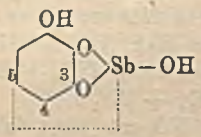
$$\text{I. } 2NO_2 + H_2SO_4 = NO\cdot HSO_4 + HNO_3 \quad \text{II. } N_2O_3 + 2H_2SO_4 = 2NO\cdot HSO_4 + H_2O$$

$$\text{III. } HNO_3 \text{ (aus I.)} + 2NO + 3H_2SO_4 = 3NO\cdot HSO_4 + 2H_2O$$

(III.) verläuft jedoch ziemlich langsam, u. bei Ggw. von viel NO entweicht daher ein Teil unabsorbiert; als Absorptionsmittel bewährte sich ein Gemisch von 100 ccm 95%ig. H_2SO_4 u. 2 ccm 70%ig. HNO_3. Aus dem Verhältnis Gesamt-N : Nitrosyl-N lassen sich NO_2 u. NO berechnen. — N_2O wird am besten durch Red. zu N_2 mit H_2 am rotglühenden Pt-Draht in der Gaspipette bestimmt, wobei sich gleichzeitig der Gehalt an N_2 ergibt. Nebeneinander lassen sich diese flüchtigen Prodd. folgendermaßen bestimmen: Man treibt sie aus der Lsg. durch einen langsamen Strom von CO_2 (aus verdunstendem CO_2-Schnee) aus u. leitet sie durch ein Gefäß **H** mit konz. H_2SO_4 (Absorption von NO_2 u. teilweise NO), dann durch ein zweites **J** mit dem oben genannten H_2SO_4-HNO_3-Gemisch (Rest des NO) u. schließlich durch NaOH (CO_2). Der Rest wird in eine Gasbürette übergeführt u. in ca. 30 ccm in der Verbrennungspipette N_2O u. N_2 bestimmt. Mit der Ermittlung von Gesamt-N u. Nitrosyl-N in **H** u. **J** ist die Analyse beendet. Bzgl. der Ausführung dieser Best. sowie der Versuchsanordnung, insbesondere einer als sehr prakt. empfohlenen Form für **H** u. **J** (A. P. angemeldet) siehe Original. — In der restlichen Lsg. läßt sich NH_3 nach SULER (Ztschr. f. Elektrochem. **7**. 839; C. **1901**. II. 722) durch Zerstörung von NH_2OH, N_2H_4 u. „o"-Salz durch $CuSO_4$ u. folgende Best. der alkal. gemachten Lsg. in der üblichen Weise bestimmen. In Ggw. von Sn^{II}-Salz auftretende Fehler werden durch Zusatz von Na_2S vermieden. — NH_2OH wird in Ggw. von NH_3 durch $TiCl_3$ (vgl. BRAY, SIMPSON u. MAC KENZIE, Journ. Americ. Chem. Soc. **41**. 1363; C. **1920**. II. 60) in dessen Abwesenheit auch durch HClO u. Rücktitration des Überschusses mit KJ u. Thiosulfat titriert. Bei der Best. mit Ti^{III} muß man Na_2HPO_4, bei Ggw. von Sn^{II} auch Na_2S zusetzen. Für $H_2N\cdot NH_2$ erwies sich als am geeignetesten die Jodatmethode (vgl. JAMIESON, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **33**. 352; C. **1912**. I. 2070). — HNO_2 kann in Ggw. von „o"-Salz, NH_2OH oder N_2H_4 nur in sehr geringer Menge vorhanden sein u. wird vorteilhaft colorimetr., z. B. mit m-Phenylendiamin bestimmt. Liegt es in Abwesenheit der genannten Stoffe in größerer Konz. vor, so empfiehlt sich manganometr. Titration oder noch besser, man erhitzt nach Austreibung der flüchtigen Stoffe bei Zimmertemp. (s. o.) im CO_2-Strom auf 100° u. leitet die entweichenden Gase durch **J**, worauf, wie für NO angegeben, titriert wird. — Soll schließlich noch das „o"-Salz bestimmt werden, so kann dies jodometr. geschehen, da NH_2OH nur sehr langsam mit J_2 reagiert. In Ggw. von viel NH_2OH kann man den dadurch verursachten Fehler durch einen Blindvers. mit bekannter NH_2OH-Menge ermitteln. Auch in Ggw. von N_2H_4 ist die Methode anwendbar, doch muß man in salzsaurer Lsg. arbeiten u. gleich zu Beginn der Titration Stärke zusetzen, da die Jodstärke viel langsamer als freies J_2 mit N_2H_4 reagiert. (Journ. Physical Chem. **28**. 544—78.) HERTER.

Fritz Feigl, *Über ein neues Spezialreagens und eine neue Bestimmungsmethode für Antimon. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung und spezifischer Affinität.)* Ausgehend von dem Verh. des Benzoinoxims (vgl. Ber.

Dtsch. Chem. Ges. **56**. 2083; C. **1923**. IV. 908), in welchem durch Doppelbindungen der Phenylgruppen hervorgerufene Nebenvalenzen zur B. des beständigen Cu-Komplexes ausreichen, findet Vf., daß bestimmte Oxybenzole eine spezif. Affinität gegenüber 3-wertigen Sb-Salzen besitzen, was mit dem ungesättigten Charakter der Phenylgruppe im Zusammenhang steht. $SbCl_3$ bildet mit Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ u. Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ in mineralsaurer Lsg. unl. Verbb. weiße, feine, im trocknen Zustand silberglänzende Krystalle. Die Bruttoformel des Pyrogallolsalzes ergab sich zu $SbC_6H_3O_4$, die Konstitutionsformel ist wahrscheinlich nebenst. Aus der Existenz von Halogendoppelsalzen des $SbCl_3$ ergibt sich, daß Sb koordinativ 4-wertig auftreten kann. Diese Sb-Salze dürfen nicht als Ester betrachtet werden, da analog gebaute As-Salze trotz des negativeren Charakters dieses Elementes nicht erhalten werden konnten. — Die Lsg., in welcher Sb mit Pyrogallol nachzuweisen ist, muß schwach sauer sein, starke Säuren lösen das Sb-Pyrogallat, in alkal., neutraler oder essigsaurer Lsg. ist die Ausfällung unvollständig. Zur Verhinderung der B. bas. Salze ist Tartrationen enthaltende Lsg. am geeignetsten. Die Erfassungsgrenze ist 0,000023 g Sb, die Empfindlichkeit 1 : 217,400. Der Nd. kann mit W. gewaschen u. im Goochtiegel zur Wägung gebracht werden. Die Rk. eignet sich zur Trennung des Sb von As. (Ztschr. f. anal. Ch. **64**. 41—47. Wien, Univ.) JOSEPHY.



Jean Vernay, *Bestimmung des Siliciums in Schnelldrehstählen.* Das Verf. von v. KNORRE (Stahl u. Eisen **27**. 1251; C. **1907**. II. 1191) läßt sich, etwas abgeändert, auf die Best. von *Si* anwenden. Man schließt mit $H_2SO_4H_3PO_4$ auf, nimmt mit HCl unter Zusatz von Weinsäure auf u. filtriert Si ab. (Chem. Ind. **11**. 886 bis 888.) JUNG.

Karl Swoboda, *Beitrag zur Manganbestimmung nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren.* Diese Manganbestimmungsmethode, bei der das *Mn* durch $AgNO_3$ u. $(NH_4)_2S_2O_8$ zu Übermangansäure oxydiert wird, um deren Menge dann mit *arseniger Säure* zu ermitteln, ist in letzter Zeit in der Literatur Gegenstand eifriger Besprechungen gewesen (vgl. KROPF, Ztschr. f. angew. Ch. **36**. 611; C. **1924**. I. 690). Es haften ihr jedoch trotz ihrer Beliebtheit einige Mängel an, die bei der Titration des Permanganats mit arseniger Säure störend in Erscheinung treten. Die Ergebnisse der Titration erweisen sich stark abhängig von den Zusatzmengen der einzelnen Reagenzien. Die hierzu ausgeführten Verss. wurden mit synthet. Proben unternommen. Als Zusatzstoffe wurden in mehreren Versuchsreihen verwendet: 6 ccm NaCl-Lsg., 25 ccm HCl, 1,5 ccm HF, 20 ccm einer 10% KF-Lsg. Die Verwendung von *HF*, bezw. *KF* bei der Red. des gebildeten $KMnO_4$ durch arsenige Säure war noch nicht bekannt. Der Vorteil von KF oder HF gegenüber NaCl oder HCl besteht darin, daß das sich bildende AgF in W. ll. ist, so daß eine klare Lsg. zur Titration vorliegt. Der Endpunkt der Titration ist äußerst leicht u. scharf zu erkennen. Der Umsetzung zwischen Permanganat u. arseniger Säure wurde früher folgende Gleichung zugrunde gelegt:

$$2HMnO_4 + 5As(OH)_3 + 4HNO_3 = 5H_3AsO_4 + 2Mn(NO_3)_2 + 3H_2O$$

(vgl. HALL u. CARLSON, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**. 1615; C. **1924**. I. 502). Beim Zusatz von HCl ergaben die Verss., daß die ermittelten empir. Titer prakt. mit dem theoret. Titer (2Mn : 5As) zusammenfallen. Der mittlere empir. Titer bei HF-Zusatz beträgt jedoch nur 80% vom mittleren empir. Titer beim HCl-Zusatz. Ebenso liegen die Verhältnisse beim Zusatz von NaCl. Es entsprechen in den beiden letzteren Fällen nicht 2Mn···5As (= 100%), sondern nur 2Mn···4As (= 80%), gemäß dem Reaktionschemismus:

$$2HMnO_4 + 4As(OH)_3 + 6HF = 4H_3AsO_4 + 2MnF_3 + 4H_2O$$

oder dem allgemeinen Schema: $2Mr_2O_7 + 4As_2O_3 = 2Mr_2O_3 + 4As_2O_5$.

Die Frage, ob nach dem Persulfatzusatz gekocht werden soll oder nur auf 60° erwärmt, wird im ersteren Sinne befürwortet. Bei Veränderung der Menge des HF-Zusatzes wurde festgestellt, daß 1—3 ccm HF (bei KF : 20 ccm Lsg.) keine Veränderung im Verbrauch von arseniger Säure bewirken. Die Titerkurven verlaufen am stetigsten im Gehaltsbereich von 0,5—1,5% Mn. Man analysiert daher vorteilhaft Lsgg. mit 1—3 mg Mn. — Die Ergebnisse der Verss. sind in zahlreichen Kurvenbildern u. Zahlentafeln erläutert, denen auch solche von 4 Stahlproben angefügt sind. Anschließend wird eine ausführliche Arbeitsweise nach dem neuen Verf. mitgeteilt. (Ztschr. f. anal. Ch. **64**. 156—84. Kapfenberg, Böhlerwerke.) HORST.

M. V. Narasimhaswami, *Eine einfache gravimetrische Bestimmung von Bleiperoxyd oder Bleirot.* Beim Glühen geht *Bleiperoxyd* bei 800° unter Abgabe von O_2 in PbO über. Um die Oxydation beim Abkühlen an der Luft zu verhüten, bettet Vf. das Peroxyd in die nicht flüchtige Kieselsäure, in der sich PbO zu einem fl. Glase löst. Die Gewichtsabnahme nach dem Glühen in einem Porzellantiegel über einem Bunsen- dann Mekerbrenner ist das Maß für den O-Wert des Peroxydes oder Bleirots. (Journ. Science Assoc. Maharajah's Coll., Vizianagaram 1. 39—40. 1923. Vizianagaram; Sep.) BEHRENDT.

Arnold Lassieur, *Schnelle elektro-analytische Trennung von Silber, Kupfer und Wismut durch Potentialmessung.* Die Trennung von *Ag* u. *Cu* wird in salpetersaurer Lsg., der eine geringe Menge Hg zugefügt ist, in der Nähe des Kp. mit einem Strom von 2 Amp. ausgeführt. Das unter diesen Bedingungen abgeschiedene Ag ist anhaftend. Ebenso wird die Trennung von *Ag* u. *Bi* ausgeführt. Besonders am Ende der Elektrolyse, wenn das Potential das Bestreben hat zu steigen, muß es auf 240 mV gehalten werden. Der Bi-Nd. muß eisengrau, matt u. einheitlich aussehen. — Mehr Schwierigkeiten bereitet die Trennung von *Cu* u. *Bi*, da beide Metalle bei nah aneinander liegenden Potentialen ausfallen. Vf. gibt folgende Vorschrift, nach der er gute Resultate erhalten hat: zur Cu u. Bi enthaltenden Lsg. gibt man bis zur bleibenden Blaufärbung NH_4OH u. 1 ccm mehr, setzt 10 ccm A. zu u. füllt auf 100 ccm auf. Die Fl. wird k. bei einem Strom von 320 mV, die man bis auf 400 mV anwachsen läßt, elektrolysiert. Nach Entfernung des Cu wird die Fl. mit HNO_3 neutralisiert, mit 10 ccm HNO_3 angesäuert u. in der Nähe des Kp. bei 240 mV Bi elektrolyt. abgeschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 847—49.) JOSEPHY.

Organische Substanzen.

Hermann Snida und Anna Wesely, *Zur Bestimmung der Olefine in Gasen. Beitrag zur technischen Gasanalyse.* Nach Prüfung älterer Verff. zur techn. Best. der schweren KW-stoffe u. Olefine in Industriegasen (Krackgase) konnten Vff. deren Unzulänglichkeit bzgl. der Absorptionsdauer u. der Konz. der Absorptionsmittel feststellen. Gelegentlich der Best. von Äthylen in Olefingemischen wurde die von TROPSCH u. A. v. PHILIPPOVICH (vgl. Brennstoffchemie **4**. 147; C. **1924**. I. 1468) beschriebene Trennungsmethode mit 87% H_2SO_4 nachgeprüft u. festgestellt, daß eine Verd. mit inerten Gasen vorgenommen werden muß, da die Methode nur bis zu einem Olefingehalt von 25% zuverlässig ist. Mit hochkonz. olefin. Gasen versagt sie vollständig. Die an Hand zahlreicher Tabellen erläuterten Versuchsergebnisse zeigen, daß bei der Best. von Tieftemperaturgasen zuverlässige u. konstante Absorptionswerte dann erhalten werden können, wenn die Absorptionen mit 0,04% Br-Wasser u. bei hinreichender Verd. der Gase mit Luft vorgenommen werden. Hierdurch werden aber nach Feststellung der Vff. im wesentlichen nur die Olefine der Äthylenreihe bestimmt. Die Trennung des Äthylens von den Homologen geschieht durch 87% H_2SO_4 in vollständiger Weise, wenn der Gehalt des Gasgemisches an Olefinen 25% nicht überschreitet. (Ztschr. f. anal. Ch. **64**. 143—55. Wien, Techn. Hochsch.) HORST.

K. Strebinger und **J. Streit**, *Bestimmung des Glycerins durch Oxydation mit Kaliumjodat und konzentrierter Schwefelsäure.* Als wertvolles Oxydationsmittel für organ. Substanzen, letztlich zur Best. der Weinsäure (vgl. STREBINGER u. WOLFRAM, Österr. Chem.-Ztg. **26**. 156; C. **1924**. I. 366), hat sich ein Gemisch von KJO_3 u. konz. H_2SO_4 erwiesen. Bei Anwendung dieser Methode für *Glycerin* sind Vff. zu guten Ergebnissen gelangt. Das Glycerin wird auf Kosten des KJO_3 zu CO_2 u. H_2O oxydiert, u. der Überschuß von KJO_3 wird zurücktitriert. Der Reaktionsverlauf gestaltet sich so, daß auf 1 Mol. Glycerin 7 Atome O_2 dem Oxydationsmittel (KJO_3) entnommen werden. 6 Mol. KJO_3 liefern 15 Atome O_2 zur Oxydation eines organ. Körpers. Das überschüssige, unverändert gebliebene KJO_3 wird durch Rücktitration leicht ermittelt. Vff. beschreiben außerdem noch ausführlich die Best. verd. Glycerinlsgg. u. des Glyceringehalts von *Fetten*, die vorteilhaft in frischem Zustand zur Analyse gebracht werden, da sonst durch in W. l. Oxyfettsäuren die Resultate zu hoch ausfallen. (Ztschr. f. anal. Ch. **64**. 136—43. Wien, Techn. Hochsch.) HORST.

Kurt Lindner und **Johannes Zickermann**, *Die analytische Bestimmung von höheren Alkoholen, insbesondere hydrierten Phenolen mit einigen organischen Lösungsmitteln, insbesondere hydrierten Naphthalinen.* I. *Die qualitative Erkennung durch Oxydation mit Kaliumbichromat.* Von nicht flüchtigen Komponenten sind *hydrierte Phenole* durch Dest. im Wasserdampfstrom zu trennen. In Ggw. von Lösungsmm., die wie hydrierte Naphthaline ähnliche Siedegrenzen wie die hydrierten Phenole haben, gelingt die Trennung durch wiederholt fraktionierte Dest. roh, wenn große Substanzmengen vorliegen. Liegen die Siedegrenzen des zweiten Lösungsm. innerhalb derer der hydrierten Phenole oder sind erstere im Gemisch in Mengen unterhalb 5% vorhanden, so versagt die Methode völlig. — Vff. benutzen als qualitativen Nachweis die von BAEYER (LIEBIGS Ann. **278**. 98) aufgefundene Oxydationsrk. des Cyclohexanols mit Chromsäure zu Cyclohexanon. Die benutzten Lsgg. enthielten 49 g $K_2Cr_2O_7$ u. 63,7 g H_2SO_4 im Liter. $^1/_2$—1 ccm Lösungsm. wird mit 5 ccm der Lsg. + 5 ccm W. unter Schütteln $1^1/_2$—2 Min. gekocht. Die eingetretene Rk. wird durch B. von $Cr^{\cdots}$-Ion (Fällung mit NH_3-Lsg.) erkannt. Der Nachweis gelingt mit 0,001 g Methylcyclohexanol neben viel Tetralin. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt noch tiefer. Oxydable Prodd. wie Fette, niedere Alkohole, Terpentinöl usw. stören. Im Wasserdampfstrom dest. Tetralin, Dekalin, Benzolhomologe, hydrierte Bzl.-KWstoffe geben allein die Rk. nicht. Andere höhere Alkohole geben die Rk. ebenfalls, niedere Alkohole müssen durch Ausschütteln mit W. entfernt werden. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **44**. 265—66. Oranienburg.) K. LINDNER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Anton Arland, *Über die Acidität von Pflanzensäften und Methoden zu ihrer Bestimmung.* 10 g frische Pflanzensubstanz werden mit 25 ccm dest. W. fein zerrieben u. hierbei die großen Stücke herausgesucht u. für sich ausgedrückt. Die Best. der [H'] auf elektr. Wege in der grünen Fl. erfolgte im wesentlichen nach der von DRUCKER (Handb. der biolog. Arbeitsmethoden) angegebenen Methode. Um die oft geringen Sortenunterschiede im Säuregehalt festzustellen, wurde die [H'] nach der von MICHAELIS (Biochem. Ztschr. **109**. 165; C. **1921**. II. 94) angegebenen Methode untersucht. Zur Beobachtung der Farben diente hierbei der Walpolsche Komparator (Biochemical Journ. **5**. 207 [1910]). Während 2 Tage langem Stehen des frischen mit einigen Tropfen Chlf. versetzten Preßsaftes in gut verschlossenen Fläschchen scheidet sich das Blattgrün aus u. erhält man nach dem Filtrieren einen klaren ungefärbten Saft. Nach diesem Verf. konnten in 1 Stde. die Säfte von 20 Getreidesorten auf ihr [H'] untersucht werden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **3** A. 152—64. Leipzig, Inst. f. Pflanzenbau u. Pflanzenzüchtung.) BERJU.

Schoofs, *Das Geneserin, sein Nachweis in der Toxikologie.* Vergleichende

Unterss. des Vfs. mit *Escrin* (I) u. *Geneserin* (II) (als freie Base u. Salicylat angewandt) ergaben, daß beide Alkaloide sich gegenüber den gebräuchlichen Alkaloidreagenzien gleich verhalten (Tabelle im Original); Geneserin wirkt reduzierend: aus einer $AuCl_3$-Lsg. wird ein schwarzer Nd. gefällt. Durch Farbrkk. kann man beide Alkaloide unterscheiden. II gibt mit konz. HNO_3 unter Erwärmen eine lebhafte Rk. unter Entw. brauner Dämpfe; aus HJO_3 bezw. KJO_3 wird J freigemacht. I gibt mit HJO_3 erwärmt intensive Violettfärbung, die in Chlf.-Lsg. nicht auftritt. II wird aus saurer oder alkal. Lsg. weder durch PAe., CS_2 noch durch CCl_4 oder Bzl. extrahiert; $CH_3CO_2C_2H_5$ extrahiert das Alkaloid nur aus alkal. Lsg., Chlf. u. Amylalkohol teilweise aus saurer, leicht aus alkal. Lsg.; Ä. extrahiert nicht aus saurer Lsg. Aus tier. Organen wird II am besten extrahiert, indem man die gereinigte, mit $NaHCO_3$ alkal. gemachte Lsg. mit Chlf. behandelt. (Journ. Pharm. de Belgique **6**. 469—73.) HABERLAND.

Paul Schulze und **Georg Kunike**, *Zur Mikrochemie tierischer Skelettsubstanzen.* Nachweis von *Chitin* gelingt gut mit der Rk. von MOLISCH (α-Naphthol). Bei tropfenweisem Zusatz von 15%ig. alkoh. Lsg. von β-Naphthol zu mit Cl_2O dekrustierten Skelettsubstanzen werden *Cellulose*, *Tunicin*, *Glykogen* violett (wie mit α-Naphthol), *Chitin* gelb, allmählich braun. Den mit α-Naphthol nachweisbaren Kohlenhydratanteil enthalten auch *Spongiolin*, *Conchiolin*, *Cornein*, *Kork*, *Coalin*. *Scintillin* (Schillerschicht des Rosenkäfers), nach MOLISCH ungefärbt, wird durch β-Naphthol gelb. (Biol. Zentralbl. **43**. 556—59. 1923; Ber. ges. Physiol. **25**. 20. 1924. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

Marc Bridel, *Loganin oder Meliatin?* Der Inhalt ist bereits an früherer Stelle (Journ. Pharm. et Chim. [7] **29**. 172; C. **1924**. I. 2726) wiedergegeben. (Bull. de la soc. de chim. biol. **5**. 801—5. 1923; Ber. ges. Physiol. **25**. 20. 1924. Ref. WOLFF.) SPIEGEL.

M. Kochmann, *Zur Wertbestimmung der Hypophysenpräparate und anderer Wehenmittel.* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **115**. 305; C. **1921**. IV. 95) Anregungen von HEUBNER u. FLURY folgend, benutzt Vf. jetzt nicht mehr die Höhe der ausgelösten Kontraktion zur Wertbest., sondern die leichter auszuführende Best. des Schwellenwertes. Diese ergiebt im allgemeinen kleinere Werte, doch ist ein bestimmtes Verhältnis zwischen den Ergebnissen der so u. denen der nach dem früheren Verf. ermittelten Werte nicht festzustellen. Als Wirkungseinheit (E) wird der 1,7 mg Histamin entsprechende Wert benutzt. Eine Übereinstimmung zwischen dem pharmakolog. ermittelten u. dem klin. Wert verschiedener *Hypophysenpräparate* scheint nur so weit zu bestehen, als diese von derselben Tierart stammen. — Einstellung anderer Wehenmittel nach der angegebenen Methode hat sich bisher nicht als möglich erwiesen, ebensowenig Benutzung anderer Testobjekte (Blase oder Magenring des Frosches, Hautmuskelschlauch des Regenwurms usw.) statt des Warmblüteruterus. (Ztschr. f. physiol. Ch. **129**. 95—99. Halle-Wittenberg, Univ.) SPIEGEL.

H. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

A. Schmücking, *Über eine Zentrifugenanlage für schwer zu reinigende Flüssigkeiten, besonders Lacke.* Die Kläranlage der Firma FRIEDR. KRUPP A.-G., Essen, gewinnt bei der Zentrifuge eine größere Klärhöhe dadurch, daß man die unteren, an Sinkstoffen angereicherten Schichten abströmen läßt. In der Bauart ähnelt die Zentrifuge einer Milchzentrifuge. Es ist zweckmäßig, die Fl. durch eine zweite Zentrifuge vorzureinigen. (Chem.-Ztg. **48**. 411—12. Essen.) JUNG.

A. Bigot, *Rationelle Verarbeitung der städtischen Abfälle. Ihre Sterilisation und vollständige Verwertung an Ort und Stelle.* (Chimie et Industrie 11. 857—72. — C. 1924. II. 96.) Jung.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Alwin Mittasch** und **Robert Grießbach**, Ludwigshafen), *Verfahren zum Schutze metallener Apparate vor dem Angriff von Lösungen* von Chloriden, wie NH_4Cl, dad. gek., daß der Lsg. gleichzeitig Stoffe, die die Passivierung der benützten Metalle begünstigen u. Stoffe, die den Aciditätsgrad der Laugen erniedrigen, zugesetzt werden. (D. R. P. 396942 Kl. 12k vom 28/2. 1923, ausg. 12/6. 1924.) Kausch.

Reinhard Wussow, Charlottenburg, und **Emil Schierholz**, Berlin-Schöneberg, *Füllkörper für Wasch-, Reaktions-, Adsorptions-, Abscheideapparate* u. dgl. nach Art der regellos im Apparateraum lagernden, bei welchen zwecks Vergrößerung der Waschfläche Blechstreifen aufgewickelt sind, dad. gek., daß dreieckige Streifen derart aufgewickelt sind, daß die Spitzen in der Mitte des Füllkörpers liegen, so daß die äußere Umhüllung aus einem Zylindermantel u. nach innen gerichteten Kegelflächen als Stirnflächen besteht. (D. R. P. 397197 Kl. 12e vom 21/6. 1921, ausg. 16/6. 1924.) Kausch.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Wilhelm Meiser**, Ludwigshafen), *Abschließen und Öffnen von Leitungen und Apparaten, z. B. Autoklaven*, bei Ausführung chem. Rkk., bei denen ein in der Kälte erstarrender Stoff benutzt oder erhalten wird, darin bestehend, daß man das in den Leitungen u. Apparaten bewegte Material oder einen Teil desselben an der abzusperrenden, nötigenfalls durch ein nicht dichtschließendes Ventil verengten Stelle erstarren läßt u. zwecks Öffnung wegschmilzt oder verdampft. (D. R. P. 395432 Kl. 12g vom 15/1. 1921, ausg. 12/6. 1924.) Kausch.

Carl Heinrich Borrmann, Essen, Ruhr, *Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen von staubhaltigen Gasen oder Dämpfen mittels Zentrifugalkraft*, 1. dad. gek., daß der den abgeschiedenen Staub enthaltende Anteil des Gasstroms unmittelbar in den Rohgasraum zurückgeführt wird. — 2. dad. gek., daß die Schleudertrommel ohne jede Ummantelung in den Rohgasraum eingebaut oder im Freien aufgestellt ist. (D. R. P. 397096 Kl. 12e vom 6/12. 1922, ausg. 16/6. 1924.) Kausch.

IV. Wasser; Abwasser.

J. Sallé, *Über die Alkalität des Kesselspeisewassers.* Vf. kritisiert die Methoden der Enthärtung von Kesselspeisewasser durch Fällung mit Soda u. Kalkwasser in der Kälte u. Hitze, durch die der Alkalitätsgrad des Kesselinhalts dauernd anwächst, u. empfiehlt ein Verf., bei dem eine kleine Menge Na_2CO_3 in den Kessel gegeben wird u. die Ausfällung der Ca-Salze weiterhin kontinuierlich in einem mit dem Kessel in dauernder Verbindung befindlichen Vorreinigungsgefäße ausgeführt wird. (Chaleur et Ind. 5. 171—73.) Börnstein.

Alexander Vogt, *Entnahme und Reinigung von Oberflächenwasser für industrielle Anlagen.* Industriewerke bevorzugen Oberflächenwasser, weil Flußwasser immer frei von Eisen und meist weich ist. Die Wirkungsweise einiger neuerer Anlagen zur wirtschaftlichen Entnahme und Reinigung von Flußwasser beim Vorhandensein eines besonderen Zuführungsgrabens zur Fabrik u. bei unmittelbarer Entnahme aus dem Fluß wird besprochen u. durch 6 Abb. verschieden gearteter Anlagen erläutert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 68. 632—34.) Neufeld.

Ott, *Die Abwässerfrage in Gaswerken.* Vf. hat zusammen mit Hinden die Einw. der Ammoniakabwässer, der normalerweise schädlichsten Abwässer einer Gasfabrik, auf Fische untersucht. Die Schädlichkeitsgrenze des untersuchten Abwassers, das 1 g Phenole im l enthielt, lag bei der Verd. 1 : 200. Ohne Belang

waren die anderen in Betracht kommenden Verunreinigungen (NH_3 frei u. gebunden, Rhodanverbb.), da ihre Verd.-Grade die unschädlichen Verhältnisse 1 : 11 Mill. u. 1 : 330000 erreichten. Rohgaswasser zeigte bei analogen Fischvergiftungsverss. eine 10—20mal größere Giftigkeit, die, da sich der Phenolgehalt von Rohgaswasser u. Abwasser nur wie 4,5 : 1 verhält, von dem höheren NH_3-, H_2S- u. Rhodangehalt herrührt. Sehr vorsichtige Überlegungen zeigen, daß selbst im ungünstigsten Fall der Minimalwasserführungen der Limmat, eine Verd. 1 : 1700 eintritt, die weit außerhalb der Schädlichkeitsgrenze von 1 : 200 liegt. Bedenklicher stimmen die absol. Mengen, die beim Phenol z. B. 150 kg in 24 Stdn. betragen. Vf. bespricht eingehend die Möglichkeiten der Phenolentfernung aus dem Abwasser u. sieht die günstigste Lösung in dem biolog. Reinigungsverf. nach FOWLER, das er auf Grund der Arbeit von H. BACH (Das Kokerei-Nebenproduktenabwasser im Emschergebiete u. Versuche zu seiner Reinigung) ausführlich behandelt. (Metallbörse **14**. 443—44. 491—92. 539. 589. Gaswerk Zürich.) RASZFELD.

Andrew C. Simmons, *Eine Erfindung zur Wasseranalyse und langsamen Filtration.* Die Einrichtung des prakt. App. ergibt sich aus der Figur des Originals. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 901. 1923. Gainesville [Fla.].) GRIMME.

Charles van Brunt, *Ein Plan zur Wasseranalyse und langsamen Filtration.* Kritik an dem von SIMMONS (vorst. Ref.) beschriebenen Verf. (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1284. 1923. Schenectady [N. Y.].) GRIMME.

Andrew C. Simmons, *Ein Plan zur Wasseranalyse und langsamen Filtration.* Abweisung der Kritik von VAN BRUNT (vgl. vorst. Ref). (Ind. and Engin. Chem. **15**. 1284. 1923. Columbus [Ohio].) GRIMME.

L. W. Winkler, *Bestimmung gelösten Sauerstoffs mit kleinen Wassermengen.* Vf. verwendet zu dieser Best. Glasstöpselflaschen von 25—30 ccm Inhalt, gegen 250 ccm ursprünglich. Von den Probefil. werden nur je einige Tropfen gebraucht. (MnO Salzlsg., KJ haltige NaOH, 50%ig H_2SO_4). Das Verf. ist nur brauchbar bei Abwesenheit von Nitriten. In Ggw. von Nitriten hat sich das Chlorkalkrhodanidverf. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **29**. 121; C. **1915**. I. 703) bewährt. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **47**. 257—59. Budapest.) RÜHLE.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

E. Ungerer, *Brauchbare Vegetationsgefäße aus Steinzeug.* Die Prüfung von 4 von den Deutschen Ton- u. Steinzeugwerken Charlottenburg übersandten aus der besonders dichten sogenannten D. T S. Sillimanitmasse bestehenden Steingefäßen ergab, daß diese sowohl Neutralsalzen als auch bei alkal. Rk. vollständig undurchlässig sind. Freie CO_2 griff deren Wandungen nicht an. Die Töpfe werden sich, zumal sie sämtliche Nachteile des Zn ausschließen, besonders gut für Vegetationsverss. eignen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **3** A. 180—81. Breslau, Univ.) BERJU.

H. Niklas, A. Strobel und **K. Scharrer**, *Phosphorsäuredüngung mit Superphosphat, Thomasmehl, Rhenaniaphosphat und Dicalciumphosphat auf vier verschiedenen Bodenarten.* Bei den Felddüngungsverss. in den Jahren 1921/22 u. 1922/23 wurde auf sämtlichen Versuchsböden eine zum Teil sehr erhebliche P_2O_5-Wrkg. festgestellt. Die doppelte Gabe, 60 kg P_2O_5/ha hatte nur auf dem Schotterboden der Münchener Hochebene, Neuland, einen Reingewinn erbracht. Die Bodenarten hatten nach ihrer Zus. wenig Einfluß auf die Verwertung der geprüften Düngemittel. Bei diesen Verss. haben sich *Superphosphat* u. *Rhenaniaphosphat* als fast gleichwertig erwiesen. $CaHPO_4$ stand wenig hinter diesen beiden zurück, dann folgte *Thomasmehl.* Die Wrkg. der Phosphate war nur im geringeren Maße von der Rk. der Böden abhängig. (Landw. Jahrbb. **59**. 641—72. Weihenstephan.) BERJU.

Jahns, *Die Versuche Prjanischnikows über die Verwendung von Rohsposphaten.* Zusammenfassende Wiedergabe der von PRJANISCHNIKOW in seiner Düngerlehre (hrsg. von M. v. WRANGELL, Berlin, Parey 1923) mitgeteilten Beobachtungen u. Schlußfolgerungen über die Verwertungsmöglichkeit der in dem europ. Rußland vorkommenden Phosphorite u. den Einfluß der Bodenrk., der Düngung u. des Pflanzenbestandes auf die Ausnutzbarkeit derselben. (Ernährung d. Pflanze 20. 92—94.) BERJU.

P. Roviera, *Über den stickstoffhaltigen Dünger von Rehmsdorf.* Vf. hat die Zersetzlichkeit u. düngende Wirksamkeit des „Nitrogenins" von Rehmsdorf untersucht u. festgestellt, daß sie schwächer sind als die des trockenen Blutes. (Staz. sperim. agrar. ital. 57. 77—81. Turin.) DEHN.

E. Reinau, *Ist Kohlensäure ein klimatischer Wachstumsfaktor?* Widerlegung der von JANERT u. MITSCHERLICH (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 2. A. 177 u. 211; C. 1923. III. 702) veröffentlichten Kritik der Bornemannschen CO_2-Düngungsverss. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 3. A. 182—89. Steglitz.) BERJU.

Oscar Loew, *Stallmist und Magnesiadüngung.* Besprechung einiger Ergebnisse der Marholdtschen Düngungsverss. (vgl. Landw. Vers.-Stat. 100. 315; C. 1923. III. 704). (Ernährung d. Pflanze 20. 81—82. München.) BERJU.

Oskar Loew, *Über Reizmittel des Pflanzenwachstums.* Vf. berichtet über erfolgreiche Düngungen mit Mangansalzen, NaF u. KJ. Leguminosen werden durch Mn stärker stimuliert als Gramineen. Es war nicht nötig, schon die Keimpflanzen mit dem Reizmittel in Berührung zu bringen. Bei Tabakpflanzen wirkte gleichzeitige Zufuhr von Mn u. Fe besser. $F_2(SO_4)_3$ wirkt ebenfalls als Reizmittel. Verd. Mn-SO_4-Lsg. als Kopfdüngung wirkt besser als vor dem Säen oder Pflanzen. Vf. hat mit **Honda** einen erfolgreichen Vers. an Nadelbäumen ausgeführt. Die Wrkg. ist abhängig vom Boden. (Chem.-Ztg. 48. 391—92.) JUNG.

F. Terlikowski, *Ein Beitrag zur Frage der Wirkung von Bodenlösungen auf die Wurzelentwicklung.* In W.-Kulturen mit Weizenkeimlingen wirkten $CaSO_4$, $MgSO_4$, KCl u. $MgCl_2$ für sich allein hemmend auf das Längenwachstum der Wurzeln ein. Dagegen wirkten Lsgg. von Kainit u. Kaluszer K-Salz stark verlängernd auf das Wurzelsystem. Zusatz von $NaNO_3$ + Na_2HPO_4 zu letzteren beiden Salzen steigerte diese Wrkg, hatte aber keine Wrkg. bei Abwesenheit der K-Salze. (Roczniki Nauk Rolniczych [Landw. Jahrb. f. Polen] 9. 569. 1923; nach BIED, Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 53. 118—19) BERJU.

F. S. Harris, M. D. Thomas und **D. W. Pittman**, *Die Giftigkeit und gegenseitige Einwirkung von verschiedenen Alkalisalzen im Boden.* Verss. an Weizen in Glasgefäßen, welche je 200 g Boden enthielten, zeigten, daß Stalldünger bei Böden mit einem Höchstgehalt von 0,2% Soda ein ausgesprochenes Heilmittel ist. $CaSO_4$ in Verb. mit S u. Stallmist zeigte, besonders auf den stärker alkal. Böden die beste Heilwirkg. (Journ. Agricult. Research 24. 317. 1923; ausführl. Ref. vgl. BIED, Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 53. 81—83.) BERJU.

Milton Whitney, *Der Gebrauch konzentrierter Düngemittel und besonderer Chemikalien für die Behandlung des Bodens.* Vf. legt die wirtschaftlichen Vorteile der Verwendung konz. Düngemittel, besonders der reinen Salze wie NH_4NO_3, K_2HPO_4 usw. dar, gegenüber dem meist unökonom. Gebrauch von Abfallprodd. u. Vermischung dieser mit konz. Düngemitteln. In einem kurzen geschichtlichen Überblick über die Fortschritte in der Düngerlehre wird nachgewiesen, daß die maßgebendsten Verss. mit reinen Düngesalzen angestellt wurden. In Anschluß hieran wird eine Liste von 134 anorgan. u. 162 organ. Substanzen angeführt, mit welchen Verss. bei W.-Kulturen u. im Boden angestellt wurden. (Amer. Fertilizer 60. Nr. 12. 23—28.) BERJU.

O. Nolte und **E. Sander**, *Über die Einwirkung von Salzlösungen auf den Boden.* II. Die Messung der Änderungen der [H·] u. die graph. Darst. derselben bei der Wiederholung der vorhergehenden Unterss. (vgl. Landw. Vers.-Stat. **98.** 135; C. **1921.** III. 745) zeigte einen analogen Verlauf der Kurven der [H·] mit denen der Durchlässigkeit, sowohl hinsichtlich der Wertigkeit als auch des At.-Gew. u. bestätigten vor allem auch die ermittelten engen Beziehungen zwischen der [OH·] u. der Durchlässigkeit des Bodens. Auch bei der Einw. reiner KCl-Lsg. auf feingemahlenen Bergkrystall zeigten die Änderungen der [H·] an, daß dieser imstande ist, gemäß der Gleichung $SiO_2 + H_2O + 2KCl \rightleftharpoons K_2SiO_3 + 2HCl$ zu reagieren. Durch die Ergebnisse dieser Unterss. wird die von E. MATSON gemachte Einwendung gegen die Anwendbarkeit der Gesetze des chem. Gleichgewichts auf heterogene Phasen wie Boden- u. Bodenlsg. widerlegt. (Landw. Vers.-Stat. **102.** 219—25. Braunschweig, Landw. Vers.-Stat.) BERJU.

Franz Littauer, *Zersetzung des Harnstoffes im Boden.* Vf. untersuchte den Einfluß der Temp., der Ggw. von $CaCO_3$ u. der Bodenfeuchtigkeit auf die Zers. des Harnstoffes in einem Sand- u. einem Lehmboden. Die Harnstoffbest. erfolgte zuerst nach dem Verf. von FOLIN u. später durch Verseifung mittels Alkalien. Bei letzterer wurde die stark alkal. Bodenlsg. in einer Stahlbombe mit Pb-Dichtung 3 Stdn. in einem Ölbade bei 170° erhitzt u. nach schnellem Abkühlen in der Fl. NH_3 wie gewöhnlich bestimmt. NH_3-N in der Bodenlsg. wurde nach WIESZMANN bestimmt. Nach diesen Verss. war die Zers. des Harnstoffes im Lehmboden bei 20° nach 10 Tagen u. bei 0° nach 28 Tagen vollendet. Im Sandboden waren während derselben Zeiten u. Tempp. bzw. 65 u. 20% Harnstoff zersetzt. Eine Erhöhung der Bodenfeuchtigkeit über die mittlere W.-Kapazität rief keine wesentliche Änderung der Harnstoffzers. hervor. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung **3.** A. 165—79. Breslau, Univ.) BERJU.

P. L. Gainey, *Wirkung des Wechsels der Bodenreaktion auf den Gehalt an Azotobakter.* Nach den Unterss. des Vf. liegt die Grenzschwelle für die Entw. des Azotobakter in Bodenmischungen bei $p_H = 6$, bei Werten unter 6 stirbt er ab. (Journ. Agricult. Research **24.** 289. 1923; nach BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. **53.** 86—88.) BERJU.

C. M. Smith, *Ausscheidungen aus Blättern als ein Faktor bei der Schädigung von Pflanzen durch Arsen.* Ca-Arsenat, das zur Bestäubung gegen Samenkapselkäfer an Baumwollpflanzen benutzt wird, verursacht manchmal schwere Schädigung der Blätter. Früher wurde dies gewissen atmosphär. Einflüssen zugeschrieben. Jetzt nimmt man an, daß der Tau, der gegen Phenolphthalein alkal. reagiert, die Ursache davon ist. Er enthält hauptsächlich *Ca* u. *Mg*-Bicarbonat bis 0,001%. Dieser alkal. Tau löste bei einem Vers. 8,7% As_2O_5, dagegen löst dest. W. nur 0,08% As_2O_5. Durch Rkk. des Taus mit dem Arsenstaub entstehen l. As-Verbb., welche dem Pflanzenorganismus schädlich sind. (Journ. Franklin Inst. **197.** 699 bis 700.) BECKER.

Menko Plaut, *Neue Beizversuche und neue Beizmittel in der Landwirtschaft.* Die Verwendung von *Formalin* u. *Kalimat* zur Bekämpfung des Steinbrands ist nicht zu empfehlen, da hiernach Ertragsverminderungen beobachtet wurden, ebenso $CuSO_4$ wegen der erforderlichen langen Beizdauer u. seiner meist keimschädigenden Wrkg. Am besten haben sich die Hg-Präparate bewährt. Von diesen wirkt *Uspulum* nur im Tauchverf. sicher. Wirksamer als dieses sowohl bei dem Tauch- wie bei dem Benetzungsverf. ist 0,25%ig. *Germisan.* Ferner wurden nach Verss. des Vf. auch mit *Tillantin* gute Erfolge erzielt. Die günstige Beurteilung des Formalin von GASSNER auf Grund des von ihm ermittelten chemotherapeut. Index (vgl. BINZ Umschau **26.** 417; C. **1923.** III. 687) sind nicht ausreichend begründet. Bei Verss. über die Möglichkeit der Wiederbenutzung verwendeter Beizlsgg. wurde ge-

funden, daß die vollständige Abtötung künstlich infizierter überjähriger Winterweizen erzielt wurde, nach 6maliger Verwendung von 0,50%ig. Uspulumlsg. 2maliger 0,25%ig. Germisanlsg. u. 4maliger Verwendung von 0.1%ig. Formalinlsg. Chem.-Ztg. **48.** 433—36. Hamersleben.) Berju.

Hans Bremer, *Untersuchungen über Biologie und Bekämpfung des Erregers der Kohlhernie, Plasmodiophora brassicae Woronin.* II. *Kohlhernie und Bodenacidität.* (Vgl. Landw. Jahrbb. **59.** 227; C. **1924.** I. 1099.) Weitere Unterss. des Vf. zeigten, daß die Keimung der Sporen von Plasmodiophora brassicae von der [H˙] bezw. dem Kalkgehalt des Bodens insofern beeinflußt wird, daß in neutralen Böden im Vergleich zu sauren Böden die Sporenkeimung gehemmt wird, u. in sauren Böden mit steigenden Kalkgaben diese Hemmung, doch nicht im Verhältnis der Kalkgaben zunimmt. Innerhalb der in natürlichen, schwach alkal. Böden gewöhnlich vorhandenen [H˙] war der physiolog. Zustand der Sporen am stabilsten. Es kann daher die Herniebekämpfung mit Kalk nicht zu einer Abtötung der Sporen führen. Das wirkende Agens bei der Kalkbehandlung des Bodens ist nicht der Kalk selbst, sondern die hierdurch bedingte mehr alkal. Rk. des Bodens. Wird die Hemmung der Sporenkeimung durch zunehmende Versäuerung des Bodens abgeschwächt, so hängt die Weiterverbreitung der Kohlhernie wesentlich von äußeren biolog. Verhältnissen ab. (Landw. Jahrbb. **59.** 673—85. Proskau.) Berju.

J. Hudig und **C. W. G. Hetterschy**, *Die Wasserstoff-Elektrode.* Durch Abb. veranschaulichte Mitteilung über einige Verbesserungen der von dem Vf. u. Sturm (vgl. Chem. Weekblad **16.** 473; C. **1919.** IV. 182) konstruierten H-Elektrode. (Landw. Jahrbb. **59.** 687—91. Groningen.) Berju.

B. Fallot, *Humus und Humifizierung.* I. *Ein Verfahren zur Bestimmung des Humus in Böden.* Die Bodenprobe wird nach Vorbehandlung mit HNO_3 mit 10%ig. KOH gekocht, mit $KMnO_4$ versetzt u. der Überschuß des letzteren zurücktitriert. 8 g O_2 entsprechen 3 g C u. 6 g organ. Stoffe. (Chimie et Industrie **11.** 873—74.) Jung.

O. Arrhenius, *Der Kalkbedarf des Bodens vom pflanzenphysiologischen Standpunkt.* I. *Die Methoden.* In einer krit. Besprechung der hauptsächlichsten Verff. zur Ermittlung der Kalkbedürftigkeit der Böden wird nachgewiesen, daß die Mehrzahl dieser Verff. nicht geeignet ist, den Kalkbedarf der Böden quantitativ zu ermitteln. Von den diesem Zwecke entsprechendsten Methoden werden einige nachgeprüft, u. gleichzeitig wird versucht, deren experimentelle Ausführung zu vereinfachen. Auf Grund der hierbei gemachten Erfahrungen schlägt Vf. folgende Verff. zur Best. der Acidität der Böden vor: Übergießen der Bodenproben mit so viel W., daß die über dem Boden stehende Fl.-Säule, das gleiche Vol. wie die Bodenmenge hat. Nach 12 bis 24 Std. Stehen der 2 bis 3mal durchgeschüttelten Aufschwemmung wird in dem Filtrat die [H˙] nach dem Verf. von Barnett bestimmt, mit Zuhilfenahme des vom Vf. konstruierten Keilkompensators, dessen Gebrauch durch Abb. u. Beschreibung erläutert wird. Für orientierende Unterss. kann ein Universalindicator, bestehend aus Methylrot, Bromthymolblau u. Phenolrot im Verhältnis 2 : 2 : 1 verwendet werden, der entspr. den verschiedenen Rk.-Zahlen folgende Farben gibt:

p_H mehr als	7,8	7,2	6,8	6,3	5,3	4,8	niedriger
Blauviolettblau	Blaugrün	Grün	Grüngelb	Gelb	Rotgelb	Rot	Anilinrot

Die mit letzterer Methode erhaltenen Werte sind nur bis 0,5 Einheiten genau. Für die Best. der potentiellen Acidität wird das früher von dem Vf. (Soil Science **14.** 223; C. **1923.** I. 1297) beschriebene Verf. vorgeschlagen. Diese Methode kann auch zur Best. des Kalkbedarfes der Böden dienen. Zur Best. der in einem Boden den Pflanzen zur Verfügung stehenden Nährstoffe wird die Bodenprobe (1/2 kg) mit W. bis zur Sättigung durchfeuchtet u. nach einigen Tagen innerhalb 30 Tagen

täglich mit je 10 ccm W. (1 bis 2 Tropfen in der Min.) ausgelaugt u. hierauf die Fl. einer chem. Unters. unterzogen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 3. A. 129—51. Stockholm.) BERJU.

D. Chonchack, *Die Analyse des Bodens durch die Bakterien.* Das Verf. stützt sich auf die B. von Katalase durch die für die Pflanzenentw. in Betracht kommenden Bodenbakterien. Neben der Gesamtmenge H_2O_2, die durch eine gewisse Menge Boden zers. wird, bestimmt man diejenige, die noch nach 1 Min. Kochen mit der $1^1/_2$- bis 2-fachen Menge W. zers. wird. Die Differenz entfällt auf die Bakterien u. wird als *biolog. Index* bezeichnet. Die Erhöhung desselben durch Zusatz von Kohlenhydraten (Mannit), N, P_2O_5, K_2O u. Gemischen dieser lassen erkennen, an welchen Nährstoffen es dem untersuchten Boden mangelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1842—44.) SPIEGEL.

Ernst Amme, Braunschweig, *Verfahren zur Sicherung von Feldfrüchten gegen Insekten*, dad. gek., daß den geernteten Feldfrüchten geringe Mengen eines organ. Peroxydes oder einer organ. Persäure zugesetzt werden. — Solche Stoffe sind z. B. *Phthalmonopersäure*, *Benzoylsuperoxyd*, *Peressigsäureäthylester* oder *Na-Peracetat.* Vermischt man die geernteten Feldfrüchte mit geringen Mengen der Perverbb., so werden bereits vorhandene Käfer teils vertrieben, teils vernichtet u. die Einwanderung neuer Käfer unterbleibt. Beim Erwärmen vergasen die Perverbb. leicht oder geben Gase ab, so daß sie beim Kochen, Backen, Mahlen der Feldfrüchte spurlos aus diesen verschwinden oder doch nur unschädliche Stoffe zurücklassen. Z. B. sterben bei mit *Benzoylsuperoxyd* behandelten u. von *Kornkäfern* befallenen Erbsen die Schädlinge innerhalb 5—6 Tagen völlig ab. (D. R. P. **393449** Kl. 451 vom 1/2. 1923, ausg. 3/4. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

T. A. Rickard, *Die erste Verwendung von Metallen III. Eisen, Blei und Zink.* (II. vgl. S. 394.) (Engin. Mining Journ.-Press **117**. 759—762.) FRANCKENSTEIN.

A. F. Saunders, *Die Geschichte des Löffels.* Die Entw. vom alten ägypt. Löffel (2000 v. Chr.) bis zur Gegenwart mit Abbildungen. (Metal Ind. [New York] **22**. 148—50. 277—79.) WILKE.

—, *Magnettrommelscheider Bauart Ullrich.* Bei dem Scheider (Hersteller Grusonwerk) wird das Gut durch ein Schüttelsieb in zwei Kornklassen zerlegt; beim groben Gut werden die magnet. Bestandteile auf der umlaufenden Scheidefläche festgehalten; beim feinen Gut werden sie durch den Magneten herausgehoben. (Gewerbefleiß **103**. 98—99.) JUNG.

Will Baughman, *Bemerkungen zur Metallurgie des Bleivanadates.* Vf. berichtet über die Verhüttung von mexikan. Vanadinerzen. Die Gewinnung des Oxydes aus den durch Flotation angereicherten Erzen wurde auf folgende Art versucht: I. Das $PbVO_4$ wurde durch chlorierendes Rösten mit NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $FeCl_3$ oder CCl_4 oder durch Überleiten von Cl- oder HCl-Gas in flüchtiges $VOCl_3$ übergeführt, welches aus dem Röstgut heraussublimierte. Das Verf. ist jedoch unwirtschaftlich. — II. Das Erz wurde mit 10% Koks u. 20% kalz. Na_2CO_3 gemischt im elektr. Ofen geschmolzen, wobei sich eine Schlacke von Na_3VO_4, Na_2MoO_4, Na_2CrO_4 bildete. Diese wurde mit W. ausgelaugt u. die Salze durch fraktionierte Krystallisation grob voneinander getrennt. Das wiedergelöste Na_3VO_4 wurde der Elektrolyse unterworfen: Die Anode bestand aus Pt, die Kathode aus Hg, die Spannung war 8 Volt. An der Anode wurde das V_2O_5 ausgeschieden, während das kathod. Hg das Na als Amalgam löste. Die weitere Reinigung des V_2O_5 erfolgte entweder elektrolyt. oder durch Sublimation. — III. Das Erz wurde mit 6—9% NaCl, 1—3% Kohle, 1—2% MnO_2 u. 2—8% Pyrit gemischt, mit Kammer-

säure angefeuchtet, bei ca. 700° geröstet, u. mit angesäuerter Kochsalzlsg. gelaugt. Hieraus wurde durch Elektrolyse das V_2O_5 abgeschieden. — IV. Das Vanadat wurde mit Na_2S-Lsg. gelaugt:

$$(Cu\text{-}, Pb\text{-}, Zn)_2V_2O_7 + 2Na_2S = 2(Cu, Pb, Zn)S + Na_4V_2O_7.$$

Bzgl. der Red. des V_2O_5 zu metall. V gibt Vf. einen allgemeinen Überblick über die bereits bekannten Verff. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 281—315. 1923. Los Angeles, Californien.) LÜDER.

Frank W. Brooke, *Methoden zur Behandlung von Konstruktionsmaterialien im elektrischen Ofen und die beste Ofentype für den Gebrauch.* Vf. diskutiert die verschiedenen Ofenkonstruktionen mit elektr. Beheizung, welche zum Ausglühen von Walzstäben u. dgl. dienen. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 149—59. 1923. Pittsburg.) LÜDER.

B. D. Saklatwalla, *Korrosionsbeständige Eisenlegierungen* (vgl. S. 394). Hierzu gehören die Cr- u. Ni-Fe-Legierungen, die unter dem Namen „stainless" u. „rustless" in den Handel kommen u. sehr widerstandsfähig sind. (Chem. Metallurg. Engineering **30**. 672—673.) FRANCKENSTEIN.

Kôtarô Honda und **Takejiro Murakami**, *Über die struktuelle Konstitution der Eisen-Kohlenstoff-Silicium-Legierungen.* Die Legierungen mit weniger als 30% Si u. 4% C sind systemat. durch therm., magnet. Analysen u. mkr. Beobachtungen untersucht u. ein Diagramm aufgestellt worden. Der Krystallisations- u. Transformationsvorgang der ternären Legierungen als auch der Strukturwechsel beim Erwärmen wurden erforscht. Eine nichtmagnet. Doppelverb. oder Silicocarbid, wahrscheinlich aus Zementit u. Fe-Silicid bestehend, wurde in dem System festgestellt. Diese Verb. ist sehr instabil. Bis zu 5,5% Si kann man Zementit in diesem System nachweisen, darüber hinaus ist nichts mehr feststellbar. Bei Raumtemp. bildet dies Carbid keine feste Lsg. mit der Doppelverb. oder Silicid. Die Löslichkeit der Carbide (Zementit u. Doppelverb.) fällt in der Schmelze mit wachsendem Si-Gehalt u. beträgt in Legierungen mit mehr als 20% Si bei 1500° etwa 0,3%. Während der Abkühlung scheidet sich aus der Schmelze zuerst ein Silico-Austenit oder Carbid, das leicht unter Graphitbildung zerfällt, ab, u. bei einer bestimmten Temp. bilden diese beiden ein Eutekticum, vorausgesetzt daß die Zus. aus Si u. Carbid eine bestimmte Grenze übersteigt. Dieser eutekt. Punkt steigt allmählich von 1130° auf 1200°, u. der C vermindert sich von 4,3% auf 0, während der Si-Gehalt wächst. Bei weiterem Abkühlen bildet der Silico-Austenit Silico-Ferrit oder Carbid, der wiederum leicht unter Graphitb. zerfällt, u. bei einer bestimmten Temp. bilden die beiden ein Perlit. Der eutektoide Punkt steigt allmählich, wobei der C abnimmt u. Si zunimmt. In Legierungen mit mehr als 7% Si ist eine Veränderung nicht mehr feststellbar. Steigt der Si-Gehalt über 16%, so scheidet sich neben dem Carbid die Verb. Fe_3Si_2 aus dem Austenit ab. Mit steigendem Si-Gehalt steigen die A_3- u. A_1-Punkte, wohingegen der A_2-Punkt fällt, so daß unterhalb einer bestimmten Grenze der A_2-Punkt tiefer als der A_1-Punkt liegt.

Der in diesem System gefundene Graphit ist kein Primärprod. aus der Schmelze oder dem Austenit, sondern als sekundäres Prod. aus dem gebildeten Carbid entstanden, wobei Gase wahrscheinlich als Katalysator dienen. Die Schnelligkeit der Graphitbildung in diesem System wird bedingt durch 1. den sehr instabilen primären Silico-Carbid, 2. verringert Si die Löslichkeit des C in der Schmelze oder im Austenit u. 3. erhöht Si die eutekt. u. eutektoiden Tempp. In andern Worten, das leicht zersetzbare Carbid zerfällt bei höheren Tempp., als im Fe-C-System üblich. Mit abnehmender Abkühlungsgeschwindigkeit u. wachsenden Si-Gehalt nimmt die Graphitb. zu. Bei schnellem Abkühlen enthält die feste Lsg. Silicid u. Carbid, deren magnet. Transformation bei 550—450° ist. Dieser Bestandteil zer-

fällt leicht in Graphit u. Silico-Ferrit. (The science reports of the Tôhoku imp. ueiv. [I] **12**. 257—88.) WILKE.

L. Northcott, *Die Graphitbildung im Gußeisen.* Weißes Gußeisen (2,9% C, 0,11% Mn, 0,04% P, 0,38% S u. 0,61% Si) wurde auf Tempp. zwischen 750° u. 1150° angelassen. Die eutekt. Temp. für weißes Fe ist ungefähr 1145°; werden Proben über diese Temp. erhitzt, so ist kein Anzeichen der Graphitausscheidung vorhanden. In den über 1000° angelassenen Stücken zeigen sich dünne Flocken, die die metall. Grundmasse unterbrechen u. so die Festigkeit bedeutend vermindern. Die typ. runde Form der Temperkohle entsteht bei Tempp. gut unter 1000°; je tiefer die Temp. (in Grenzen natürlich), desto kompakter der C u. dementsprechend desto größer die Formbarkeit. Diese verschiedene Ausbildungsform des C zwischen 990° u. 1050° scheint mit dem therm. Punkt von CARPENTER u. KEELING (1000 bis 1100°) zusammenzuhängen. Je höher die Anlaßtemp. in weißem Fe ist (bis 1145°), desto schneller ist die Graphitb., u. umgekehrt gibt es eine Temp. für jedes Weißeisen, unterhalb der Graphitbildung kaum stattfindet. Die Ergebnisse der Arbeiten an grauem Gußeisen sind folgende: Freier Graphit ist in geschmolzenem Gußeisen nicht vorhanden, sondern er wird durch Zerfall des Zementits in fester Phase gebildet. Beim Abkühlen aus dem fl. Zustande bildet Fe den größten Teil des Graphites gerade unterhalb der Soliduslinie, im vorliegenden Falle zwischen 1145 u. 1000°. Kleinere Mengen Graphit werden unter 1000° entsprechend der Zers. des eutekt. Zementits gebildet. An einem Gußeisen wurde gezeigt, daß nach einem Anlassen auf 1100° u. langsamen Abkühlen auf 600° u. Anlassen bei dieser Temp. der Graphitgehalt von 2,2% auf 2,9% stieg. Bei 1000° wird das Graphitgleichgewicht nach sehr kurzem Anlassen erreicht. Eine Erniedrigung der Gußtemp. erniedrigt auch den Graphitgehalt, besonders an der Außenseite der Gußstücke. (Metal Ind. [London] **24**. 554—58.) WILKE.

R. T. Rolfe, *Einige Abkühlungserscheinungen im Gußeisen und ihre Korrektion.* Die allgemeinen Ursachen, die die inneren Spannungen in Gußstücken bewirken, u. deren Behebung werden besprochen. Einige Verss. des Vf. bestätigen das Anwachsen der Werte der Schlagverss. bei 600° (HURST, Engineering **108**. 1; C. **1919**. IV. 738) u. ergeben damit als beste Anlaßtemp., um Spannungen im Gußstück aufzuheben, 550—620°. Einige typ. Beispiele, bei denen die Anlaßwrkg. zum Verbessern der Stücke benutzt wird, werden beschrieben. (Metal Ind. [London] **24**. 501—02. 525—26. 551—52.) WILKE.

J. H. Andrew und **H. Hyman**, *Das Wachsen von Spezialgußeisen bei hohen Temperaturen.* Die früheren Arbeiten von CARPENTER u. RUGAN sollten nachgeprüft u. vervollständigt sowie der allgemeine Mechanismus des Vorganges erkannt werden, um künftig die entstehenden Mißstände lindern zu können. Die Wachstumskurven, die durch 50maliges Erhitzen von grauem u. weißem Fe auf 900° erhalten werden, sind denen von CARPENTER u. RUGAN ähnlich. Ni u. Al bewirken — in genügend großen Mengen zugesetzt — wie Si (s. CARPENTER) ein Wachstum. Vermutlich bewirken diese Elemente nicht deshalb das Anwachsen, weil sie hochoxydable Metalle sind, sondern sie wirken auf den Graphit, da die Graphitflocken dicker werden u. damit weite und tiefe Kanäle für ein leichteres Eindringen der Luft in die M. schaffen. Das eigentliche Wachstum geht in 2 Stufen vor sich (s. CARPENTER), die erste und schnellere wird durch die Oxydation des Ferrits bewirkt, der C wird dabei wenig oxydiert. Ist genügend Oxyd gebildet, so wird auch der C oxydiert u. die Kanäle, die früher mit Graphit ausgefüllt waren, füllen sich mit Oxyden. Das gleichmäßige u. langsame Anwachsen nach dieser Wachstumsstufe beruht auf dem langsameren Eindringen des O in das Fe-Material. Cr kann, wenn es in genügender Menge (1,5%) angewandt wird, bedeutend das Wachstum aufhalten, aber

nicht verhindern. Graphitb. geht dem Wachsen vorauf. (Metal. Ind. [London] **24**. 527—29.) WILKE.

H. W. Gillet und **E. L. Mack**, *Versuche mit Uran, Bor, Titan, Cer und Molybdän im Stahl.* Vff. haben genannte Elemente dem Stahl hinzulegiert u. lediglich das Molybdän als einen die Eigenschaften des Stahles verbessernden Körper erkannt. — *U* ist in kleinen Mengen nur schwierig zu Stahl zu legieren, steigert zwar seine Festigkeit in geringem Grade, was aber auch durch billigere Stoffe erreicht werden kann. — *Borstahl* wurde aluminotherm. hergestellt. Die Legierungen zeichneten sich durch ein großes Erstarrungsintervall aus. Ferner setzen schon geringe B-Zusätze die Walzbarkeit des Stahles herab, also ist B ein schädlicher Bestandteil. — Durch Zusatz von *Ti*, welches ebenfalls aluminotherm. zum Stahl legiert wurde, sind Qualitätsverbesserungen nicht eingetreten. — *Zirkonstahl* wurde im elektr. Ofen erschmolzen. Die Zr-Zusätze wirken in gleicher Weise wie Si. — *Cerhaltige Stähle* wurden durch Hinzuschmelzen von Ce-Mischmetall zum Stahl erhalten. Ce verringert in kleinen Zusätzen den S-Gehalt der Legierung u. ist bis zu 0,5% ohne Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften. Größere Beimengungen sind schädlich. — *Molybdänstähle* wurden durch Hinzulegieren von Ferromolybdän zum Stahl erhalten. Vff. weisen auf die große Härtefähigkeit der Stähle hin. In bezug auf die Zähigkeit kommt der Mo-Stahl dem V-Stahl sehr nahe. Gehärteter Mo-Stahl wird erst bei längerem Erhitzen bei hoher Temp. wieder weich. Die chem. Zus. u. die Festigkeitseigenschaften einer Reihe von Mo-Stählen ist tabell. zusammengestellt. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 231—59. 1923. Ithaca, N. Y.) LÜDER.

B. D. Saklatwalla, *Einwirkung von Legierungsbestandteilen auf die Eigenschaften des Stahles.* Vf. betrachtet die Änderung der physikal. Eigenschaften des Stahles beim Hinzufügen anderer Metalle unter besonderem Hinweis auf die Bedingungen, welche während des Erstarrens der Legierung herrschen. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 271—79. 1923. Bridgeville, Penna.) LÜDER.

Chr. T. Nissen †, *Einiges aus dem Zinnhüttenbetriebe zu Tostedt vor dem Kriege.* Die durchschnittliche Zus. der über Hamburg kommenden bolivian. Sn-Erze war ungefähr die folgende: 55—62% Sn, 7—8% Fe, 1—4% S, 0—3% Pb, 0—2% Cu, 0—3% Sb, 0—2% As u. der Rest, bestehend aus SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, Alkalien usw. Nach sorgfältiger Analyse wurden ev. grobstückige Erze bis auf $1^1/_2$ mm Korngröße gemahlen, u. die Reinigung von schädlichen Bestandteilen, vor allem As, Cu, Pb, Sb u. S, mittels chlorierender Röstung u. anschließender Laugerei vorgenommen. Bei hoher Temp. (1170°, 950°, 630°, 525°) wurde mit Kochsalz in dreietagigen Röstöfen geröstet. In einfachen hölzernen Bottichen, die 2,4—3 t Erz aufnehmen, wurde meistens mit möglichst h. W. gelaugt (Pb, Sb, As, Cu, Zn u. Bi wurde entfernt), bei höherem Cu-Gehalt auch mit HCl. Nach der Laugung wurden die Erze auf den mit Fe-Platten belegten Kanälen von den Erzflammöfen getrocknet u. waren für das Erzschmelzen bereit.

Die Öfen wurden direkt mit Steinkohle befeuert. Saure Zuschläge wurden nicht gegeben. 15% Anthrazitgrus dienten als Reduktionsmittel. Die von den Flammöfen abgesetzten Schlacken hatten noch einen Sn-Gehalt von etwa 10% u. kamen zum Verschmelzen in den Schachtofen. Das in den Rauchgasen vorhandene SnO_2 (etwa 0,9—1,2% vom Erzgewicht) war außerordentlich fein verteilt u. wurde in Düsenkammern niedergeschlagen, was aber zuletzt nicht mehr restlos gelang. Der Schachtofen wurde wegen des geringen Durchsatzes ohne Wasserkühlung betrieben; das ausgebrachte Metall, etwa 20% vom Gewichte der Flammofenschlacke, war eine Sn-Fe-Legierung mit etwa 40% Sn. — Durch Saigern wurde das Fe sowie die beigemengte Schlacke prakt. vollständig aus dem von den Flammöfen u. ev. auch von den Schachtöfen kommende Rohzinn ausgeschieden; sehr wichtig war

hierbei die gleichzeitige Entfernung des As. Die vom Saigern zurückbleibenden Körner wurden getrocknet, gemahlen, oxydierend geröstet u. in den Flammöfen verschmolzen. Das beim Saigern ausgebrachte Sn kam in gußeiserne Kessel u. wurde durch eingesenktes grünes Holz bei 300—400° gepohlt (vor allem eine mechan. Wrkg.). Fast niemals wurde Sn unter 98% hergestellt, durchschnittlich war der Gehalt 99,02% Sn. Verss., das fertige Sn ohne große Unkosten weiter zu raffinieren, sind leider mißlungen. (Metall u. Erz **21**. 213—221.) WILKE.

C. W. Drury, *Kobalt, seine Gewinnung und Anwendung.* Vf. gibt einen kurzen allgemeinen Überblick über das V. von Co-Erzen, die Gewinnung auf trocknem u. nassem Wege u. seine Anwendung als Legierungsmetall (Stellit). Ferner werden die Co-Salze aufgeführt. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 341—50. Schenectady, N. Y.) LÜDER.

C. James, *Der gegenwärtige Zustand der Gewinnung seltener Metalle.* Vf. gibt einen Überblick über den heutigen Stand der Gewinnung seltener Metalle u. weist besonders auf die Schwierigkeiten hin, die sich der Trennung seltener Erden entgegenstellen. Die Darstellung von Be, Ta u. Zr wird näher behandelt, ohne daß der Aufsatz neue Gesichtspunkte bringt. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 203—14. 1923. Durham, New Hampshire Coll.) LÜDER.

Kôtarô Honda und **Isami Igarasi**, *Hat reines Aluminium einen Transformationspunkt?* Zum Unterschied gegen frühere Arbeiten andrer Vff., die nur von einem Umwandlungspunkt bei 580° nahe dem F. sprachen, beschäftigt sich diese Arbeit mit der ev. Existenz eines solchen Punktes zwischen 300—500°, da Duralumin, das Beimengen nur solcher Metalle hat, die unter 550° keinen Umwandlungspunkt besitzen, durch Abschrecken wie Stahl bessere mechan. Eigenschaften erhält. Die Verss. ergaben, daß unter 550° kein Transformationspunkt vorhanden ist u. daß die abnorme, im Handels-Al zwischen 300 u. 450° gewöhnlich beobachtete Ausdehnung auf die Ggw. von Si zurückzuführen ist. Dies ist aus der Löslichkeit des Si wahrscheinlich zu erklären, die, trotzdem sie gering ist, mit der Temperaturerhöhung erst langsam u. dann schnell steigt. Bei der üblichen Abkühlung befindet sich das Si teilweise im übersättigten Zustande im Al bei gewöhnlichen Tempp. u. beim Wiedererwärmen findet Ausfall von Si, begleitet von Ausdehnung statt. Steigt der Si-Gehalt über 1%, so wird die abnorme Ausdehnung weniger deutlich. (The science reports of the Tôhoku imp. univ. [1] **12**. 305—08.) WILKE.

A. G. Lobley, *Nichtmetallische Einschlüsse in Aluminium.* Das im elektr. Ofen hergestellte Al enthält nur eine äußerst geringfügige Menge des Al_2O_3 in Lsg., als einzige nichtmetall. Einschlüsse kommen die der Elektrolytfl., also Kryolith, in Betracht. Die Möglichkeit, ob Kryolith als mechan. Suspension oder in Lsg. im Al vorhanden ist, wird besprochen. Vf. empfiehlt nur beim Schmelzen von sehr feinen Spänen $ZnCl_2$ als wirksamstes Zuschlagsmittel zu benutzen, sonst aber ohne Zuschläge zu arbeiten. Anschließend Aussprache. (Metal Ind. [London] **24**. 474 bis 75.) WILKE.

G. W. Vinal und **G. N. Schramm**, *Das Anlaufen und Reinigen von Silber.* (Vgl. S. 396.) Die Reinigungsmethoden werden verglichen u. bei einigen Methoden der Einfluß der Temp. festgestellt. (Metal Ind. [New York] **22**. 151—52. 231—33.) WILKE.

Edward Wichers und **Louis Jordan**, *Untersuchungen über Platinmetalle im Bureau of Standards.* Vff. geben einen Überblick über den Stand der Arbeiten über Platinmetalle, die vom Bureau of Standards ausgeführt werden. Die Reinheit der gewonnenen Prodd. wird thermoelektr. durch Erhitzen auf 1200° geprüft, die Verunreinigungen spektroskop. festgestellt. Das Schmelzen wird in Tiegeln aus ThO_2 oder ZrO_2 im Induktionsofen ausgeführt. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 385—96. 1923. Washington.) LÜDER.

Fred E. Carter, *Einige Bemerkungen über die Metalle der Platingruppe.* Die Arbeit enthält eine Aufzählung der physikal. Eigenschaften der einzelnen Pt-Metalle, insbesondere ihr Verh. beim Erhitzen, die Änderung der Härte bei den verschiedenen Tempp. spez. Widerstand usw. Außerdem werden die Pt-Metall-Legierungen erwähnt: *Pt-Ir* zeichnet sich durch größere Härte aus u. wird als Kontaktmaterial wie als Schmuckmetall verwendet. Mit steigendem Ir-Gehalt nimmt die Löslichkeit in Königswasser ab. *Pt-Rh* mit 10% Rh ist als Thermoelementmetall wichtig. *Pt-Os* ist außerordentlich hart. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 397—408. 1923. Newark, N. Y.) LÜDER.

P. Neville, *Die Darstellung von Platin und der Platinrhodiumlegierung für Thermoelemente.* Um für Thermoelemente brauchbare Materialien zu erhalten, hat Vf. Pt-Schwamm, bezw. die Mischung von Pt- u. Rh-Schwamm in Tiegeln aus reinem ThO_2 in einem Induktionsofen nach AJAX-NORTHRUP geschmolzen. Die Tiegel wurden durch Brennen in einer Form aus W erhalten. Die geschmolzene Pt-Rh-Legierung wurde in eine kalte Form gegossen, während man die reine Pt-Schmelze im Ofen erkalten ließ. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43**. 371—84. 1923. Washington.) LÜDER.

John Phelps, *Schlacken, die beim Schmelzen von Silberlegierungen entstehen.* Die Legierung mit 50% Ag, 40—41% Cu u. 9—10% Ni ist vollkommen nur über 1180° schmelzbar u. kann deshalb nur über 1250° gegossen werden. Es ist daher ein Desoxydationsmittel notwendig. Holzkohle erwies sich als ungeeignet, Mn u. 8%ig. Phosphor-Cu war am wirksamsten, aber die entstandenen Oxyde bildeten Schlacken mit den Silicaten des Tiegels, Rührers usw, die Schwierigkeiten beim Guß bereiteten. Die Schlacke war sehr dickflüssig u. hatte bei Zusatz von je 0,05% Mn u. Phosphor-Cu folgende Zus.: 13,3 SiO_2, 19,6 Al_2O_3, 12,5 FeO, 32,8 MnO, 0,1 CuO u. NiO, 0,3 P_2O_5 u. Kalk u. Alkalien 21,4%. Bei Anwendung von 0,10% Mn allein entstand eine mehr fl. Schlacke, die aber Einschlüsse im Guß ergab von folgender Zus.: 32,4 SiO_2, 7,9 Al_2O_3, 7,9 FeO, 40,3 MnO, 0,2 CuO, 0,5 NiO, CaO u. Alkalien als Rest. Eine leicht schmelzbare Schlacke konnte in allen Fällen erhalten werden durch Zugabe von Sand oder Glas, aber auch bei der leichtflüssigsten Schmelze mußte eine Wiedergewinnung des Ag durch Schmelzen mit Sand oder Borax vorgenommen werden, da auch in diesem Falle noch viel Ag in der Schlacke zurückblieb. (Metal Ind. [London] **24**. 454. 464.) WILKE.

Leslie Aitchison, *Leichtmetalle für Kolben und Kurbelstangen.* (Vgl. S. 396.) Die physikal. Eigenschaften von Duralumin u. der Mg-Legierungen im gegossenen sowie diese u. die Y-Legierung im geschmiedeten Zustande, die allein zur Herst. der Kurbelstangen in Frage kommen, werden mit einigen Herstellungsschwierigkeiten besprochen. (Metal Ind. [London] **24**. 494—97.) WILKE.

Karl Becker, *Neuere metallographische Untersuchungsmethoden.* Vf. bespricht die Anwendbarkeit der Röntgenstrahlenanalyse in der Metallographie: 1. zur Kontrolle des Zustandsdiagramms von Legierungen, 2. zum Nachweis von Krystalldeformationen bei der Bearbeitung von Metallen und 3. als Strahlendiagnostik zum Nachweis von Fehlstellen u. Hohlräumen in kompakten Blöcken. (Metallbörse **14**. 1141. 1189.) BECKER.

Alex Müller, *Über die Bestimmung der Krystallachsen in Einkrystall-Aluminiumblöcken mit Hilfe von X-Strahlen.* Vf. entwickelt eine Spektrometermethode zur Unters. von Einkrystallblöcken mittels Röntgenstrahlen. Zu diesem Zweck werden die Blöcke so auf den Tisch eines Spektrometers gesetzt, daß sie bei der Nullstellung die Hälfte des primären Strahlenbündels ausblenden. Dabei fällt eine Kante des Metallblocks mit der Drehachse des Spektrographen zusammen. Eine bestimmte Fläche des Blocks wird als Bezugsfläche ausgewählt u. dessen Winkel mit dem Spektrometer mit Hilfe eines Mikroskops genau gemessen. Dann werden

eine Anzahl von Aufnahmen hergestellt, indem bei Nullstellung des Spektrographen der Durchstoßpunkt auf der photograph. Platte markiert u. dann bei einer Spektrographenstellung unter einem gewissen Winkel nach einer Reflexion gesucht wird. Es werden auf ein u. derselben Platte eine große Anzahl von Aufnahmen gemacht, in dem die Platte nach einer Aufnahme um einen kleinen Betrag senkrecht verschoben wird, so daß die Durchstoßpunkte alle auf einer vertikalen Linie liegen. Aus der Lage der leicht erkennbaren Reflexion der (111)- u. (200)-Flächen, aus der Spektrometerstellung, bei welcher diese Reflexion entstand, u. aus dem Winkel der Bezugsfläche des Blocks zum Spektrometer lassen sich dann leicht die Krystallachsen in dem untersuchten Al-Block berechnen. Diese Methode hat den Nachteil, daß nur eine relativ dünne Schicht der Oberfläche zur Unters. gelangt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **105**. 500—6.) BECKER.

Bengt Kjerrman, *Elektrische Stahlprüfungs-Verfahren von B. D. Enlund.* Durch Widerstandsmessung gegossener, geschmiedeter oder gewalzter Probestäbe ist während des Frischens oder an fertigem Stahl einfach und in längstens 4 Min. der C-Gehalt und für die übrigen Beimengungen der Summenwert bestimmbar. Aus ihm, einschl. dem C-Gehalt, kann man innerhalb der einzelnen Sorten auf deren mechan. Eigenschaften schließen. Vf. empfiehlt, abweichend von ENDLUND, gegossene Proben nur bis 0,50% C. Auch therm. Umwandlungen bei Stahl sind mit der gleichen Einrichtung bestimmbar. Die verschiedenen Ausführungsweisen des mit allen Einzelheiten geschilderten Verf. müssen im Original, das Abbildungen aller Versuchseinrichtungen enthält, nachgelesen werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **68**. 629—31.) NEUFELD.

Robert J. Anderson und **M. Edward Boyd**, *Die Herstellung von Gußstücken in beständigen Formen.* Eingehende Beschreibung der Herst. sowie der Formen. (Metal Ind. [London] **24**. 545—49.) WILKE.

C. W. H. Holmes, *Ölsand-Kerne.* In der Kernmacherei sind Seesand, Flußsand und Dünensand für Eisenguß und Quarzsand für Stahlguß gebräuchlich. Nur regelmäßige Korngröße des Sandes gestattet, die Höchstzahl der Zwischenräume im Kerne und damit das Entweichen der Gase aus dem Kerne zu erreichen. Abgerundete Sandkörner gestatten — entgegen der allgem. Ansicht — bessere Entlüftung als eckige. Der falsche Gebrauch der Bezeichnung „scharf", der gewöhnlich „grob und frei von tonigen Bestandteilen" bedeuten soll, ist schuld an diesem Irrtum. Viele sogenannte „scharfe" Sande sind gut rund. Die Reinheit des Sandes ist von Bedeutung. „Ölsand", d. i. Sand mit Leinsaatöl oder anderem trocknenden Öl als Bindemittel, muß „rein", d. h. frei von tonigen Beimischungen sein. Durch Mischen zweier Sande werden die Lüftungseigenschaften kaum verbessert. Die Anforderungen an gutes Kernöl, für das besonders Leinsaatöl in Betracht kommt, werden genau aufgezählt. Für die Herstellung der Kernmischung wird das Mischen des Öles mit W. und das Mischen von Sand mit Öl eingehend erörtert u. werden die dazu gehörigen Vorr. beschrieben. Besprochen wird das Trocknen des Sandes, die Wärmebehandlung der Ölsandkerne zwischen 176 u. 260°, die Wahl u. geeignete Form der Öfen. Entgegen anderen Anschauungen hat Vf. mit Erfolg Ölsandkerne für Gußstücke bis 3 t verwendet. Die Grenze liegt bei Gußstücken, die so groß sind, daß das Kernbindemittel früher verbrennt, als das Metall festgeworden ist. Nach einem Patent des Vfs. soll der Sand in den Kernen durch feines Stahlschrot ersetzt werden. (Metal Ind. [London] **24** 579—80. 584. 629—30.) NEUFELD.

Heinz Bablik, *Eine Untersuchung des Salmiakflusses beim Verzinken.* Die Verss. zeigen, daß die Wrkg. des Flusses eine Funktion seines NH_4Cl-Gehaltes ist. Der größte Teil der Wirksamkeit geht verloren, wenn der NH_3-Gehalt unter 3% sinkt. Um den Verbrauch des Salmiaks einzuschränken, ist es ratsam, nicht zu hoch zu erhitzen u. etwas Glyzerin zuzusetzen. Ein guter Salmiakfluß hatte fol-

gende Zus.: 43,0 % Zn, 7,0 % NH_3, 49 % Cl u. 0,43 Fe. (Metal Ind. [London] **24.** 541—43.) WILKE.

C. E. Williams, C. E. Sims und C. A. Newhall, *Das Entzinnen im elektrischen Ofen und die Gewinnung von synthetischem Gußeisen aus verzinntem Schrott.* Vff. haben versucht, verzinntes Eisen im elektr. Ofen unter Zugabe von NaCl, FeS u. oxydierenden Schlacken zu entzinnen, was ihnen jedoch nicht gelang. Ein Niederschmelzen solchen Schrottes im Kupolofen ergab, daß bei sehr starkem Blasen bis zur Hälfte des vorhandenen Sn vom Fe entfernt werden kann. Ferner haben Vff. verschiedene Proben von Gußeisen mit höheren Sn-Gehalten hergestellt u. auf ihre Festigkeitseigenschaften geprüft. Dabei zeigte sich, daß ein Gehalt bis zu 1% Sn im Gußeisen zugelassen werden kann, ohne daß sich prakt. eine Schädigung der Eigenschaften bemerkbar macht. Es dürfte also wirtschaftlich zweckmäßig sein, verzinnten Schrott der Gußeisenproduktion zuzuführen. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43.** 191—202. 1923. Washington. Univ.) LÜDER.

F. C. Kelley, *Verchromung.* Vf. gibt Vers. über ein trocknes Verchromungsverf. bekannt. Die mit Cr zu überziehenden eisernen Gegenstände wurden in eine Mischung von gepulvertem Cr u. Al_2O_3 gebracht u. unter H_2-Atmosphäre mehrere Std. lang auf 1200—1400° C erhitzt. Sie überzogen sich dabei mit Cr, welches in die an der Oberfläche befindlichen Fe-Krystalle hineindiffundierte. Die Stärke des Cr-Überganges wie auch das Eindringen des Cr in die Fe-Krystalle ist abhängig von der Dauer der Erhitzung u. der Temp. — Die verchromten Proben wurden zusammen mit nicht verchromtem Fe der Einw. von NaCl-Spritzwasser (sog. salt spray) ausgesetzt u. zeigten einen größeren Widerstand gegen Korrosion als das nicht verchromte Fe. Sie waren gegen 10%ig. HNO_3, nicht aber gegen ebensolche HCl u. H_2SO_4 beständig. (Trans. Amer. Electr. Soc. **43.** 351—70. 1923. Schenectady, N. Y.) LÜDER.

W. Blum, *Neue Fortschritte in der Galvanostegie und Galvanoplastik.* (Met. Ind. [New York] **22.** 229—30. — C. **1924.** I. 2627.) WILKE.

William Blum, *Untersuchung über Elektroplattieren.* Besonders an Ni-Bädern wurden einige Probleme untersucht. Der Säuregehalt eines guten n. Ni-Bades wurde zu $pH = 5-6$ ermittelt. Die Schwierigkeit besteht nur, die Säurekonz. in der Praxis schnell zu ermitteln. Borsäure u. Fluoride machen das Bad gegen Säure unempfindlicher. Ein Bad mit pH gleich 6 hat bei hoher Stromdichte eine 100%ig. Stromausbeute. Chloride sind in Ni-Bäder wertvoll, weil sie Anodenkorrosion vermindern u. Stromausbeute verbessern. S ist ein sehr schädlicher Bestandteil für Anoden. (Metal Ind. [New York] **22.** 154. Washington. Bureau of Standards.) WILKE.

Eugen D. Stirlen, *Apparat zur Bestimmung des Säuregehaltes in Nickelbädern.* Vf. beschreibt einen durch Stirlen & Wallace Co., New Hawen [Conn.] auf den Markt gebrachten verbesserten Apparat. Im durchfallenden Lichte wird durch 2 Schlitze die mit einem besonderen Farbtropfen versetzte Ni-Lsg. u. die urspr. Lsg. mit einem von einem zum andern Ende stärker gefärbten Prisma verglichen u. gleich der Säuregehalt in Prozenten am Prisma abgelesen. (Metal Ind. [New York] **22.** 164. Yale Univ.) WILKE.

J. P. Mc Lare, *Die Instandsetzung abgenutzter Teile mittels elektrischer Galvanisierung.* Nach kurzem geschichtlichen Überblik werden die genau zu beobachtenden Vorgänge während der Wiederherst. eiserner Teile besprochen. Zur Herst. dicker Ndd. aus Fe wird eine Elektrolytlsg. mit 1,36—1,7 kg Ferroammoniumsulfat pro 4,5 l u. eine Stromstärke von 18—20 Ampere pro 929 qcm empfohlen. Der gebildete Nd. ist einwandfrei auch ohne jegliche Elektrolytbewegung. Ausführliche Verhaltungsmaßregeln werden gegeben. Gute u. dicke Ni-Ndd. bei der Reparation abgenutzter Teile erhält bei der Anwendung folgender Lsg.: 0,9 kg

$NiSO_4$, 91,5 g $NiCl_2$ u. 115 g Borsäure auf 4,5 l dest. W. u. einer Stromdichte von 20 Ampere pro 929 qcm Oberfläche bei Raumtemp. Einige Beispiele zu reparierender Teile werden zum Schluß gegeben. (Metal Ind. [London]. **24.** 521—24. 532.) WILKE.

IX. Organische Präparate.

Elektrochemische Werke G. m. b. H., Heinrich Boßhard, Kurt Steinitz und David Strauß, Bitterfeld, *Darstellung von Bromderivaten des Methans*, dad. gek., daß man Br auf CH_4 oder CH_4-haltige Gase in Form strömender Gasgemische in Abwesenheit von Reaktionsbeschleunigern unter gewöhnlichem oder erhöhtem Druck bei Tempp. zwischen 300—450° einwirken läßt. — Es wird z. B. ein in einem passenden Mischgefäß aus 160 Teilen CH_4 u. 1920 Teilen Br hergestelltes Gasgemisch durch ein auf ca. 400° erhitztes Rohrsystem aus Quarz strömen gelassen. Die Reaktionsprodd. werden in Absorptionsgefäßen aufgefangen u. nachher getrennt, während das unverbrauchte Br-freie CH_4 durch Pumpen dem Mischgefäß wieder zugeführt u. mit neuen Br-Mengen bis zu der anfänglichen Zus. vermischt wird. Der Kreislauf beginnt dann erneut. Die Ausbeute beträgt ca. 500 Teile CH_2Br_2, 500 Teile $CHBr_3$ u. geringe Mengen CBr_4. Durch das Arbeiten mit strömenden Gasen werden die gebildeten Prodd. schnell aus dem Reaktionsraum entfernt, so daß die B. von höheren Kondensationsprodd. ausgeschaltet wird. Es lassen sich je nach dem Mischungsverhältnis von CH_4 zum Br alle Br-Derrivv. des CH_4 erhalten. Ferner kann man an Stelle von reinem CH_4 Gasgemische, wie Erdgas, Leuchtgas oder Wassergas anwenden oder das CH_4 mit anderen Gasen, wie CO_2 oder N_2 verdünnen; z. B. leitet man CO_2 oder N_2 durch Br u. mischt dann erst mit CH_4. (**D. R. P. 391745** Kl. 12o vom 25/1. 1921, ausg. 8/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

R. Koepp & Co., Oestrich i. Rhg., und **Egon Elöd**, Karlsruhe i. B., *Herstellung von hochkonzentrierter Ameisensäure*, 1. dad. gek., daß Mischungen von HCO_2H u. W. die HCO_2H durch Überführung in saure Formiate entzogen u. aus letzteren nach ihrer Trennung von der Lauge durch Dest., zweckmäßig Vakuumdest., vorteilhaft unter Zusatz von Mineralsäuren oder deren sauren Salzen, wiedergewonnen wird. — 2. dad. gek., daß einer wss. Lsg. von neutralen Formiaten die HCO_2H in Form von sauren Formiaten entzogen u. letztere nach Trennung von der Lauge der Dest. nach 1. unterworfen werden. — Man trägt z. B. in 85%ig. HCO_2H unter gelindem Erwärmen HCO_2Na ein. Das beim Abkühlen sich ausscheidende, von der Mutterlauge getrennte Na Diformiat wird mit wasserfreiem $NaHSO_4$ gemischt u. dest., wobei 100%ig. HCO_2H entsteht. — Auch ein durch teilweise Neutralisation von 85%ig. HCO_2H mit Na_2CO_3 erhältliches saures Na-Formiat von der Zus. $3HCO_2Na \cdot HCO_2H$ kann in analoger Weise dest. werden. — Oder man zers. eine gesätt. HCO_2K-Lsg. mit H_2SO_4. Beim Abkühlen der Lsg. scheidet sich zunächst K_2SO_4, dann saures *K-Diformiat* in langen Nadeln aus. Durch Dest. des von der Mutterlauge getrennten Prod. im Vakuum erhält man hochkonz. HCO_2H. Das saure K-Diformiat läßt sich auch durch Erwärmen von KCN-Lsg. mit $KHSO_4$ erzeugen. Bei dem Verf. werden Zerss. der HCO_2H vermieden. (**D. R. P. 391300** Kl. 12o vom 15/12. 1921, ausg. 3/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Consortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. (Erfinder: **Hans Deutsch**), München, *Verfahren zur Behandlung organischer Flüssigkeiten mit relativ geringen Mengen anderer Flüssigkeiten* von schädlicher Nebenwrkg. nach D. R. P. 365079, 1. dad. gek, daß man die Fll. mit schädlicher Nebenwrkg. in festen, feinverteilten Trägern suspendiert auf Fll. einwirken läßt, in denen sie sich leicht lösen. — 2. dad. gek., daß man starke Säuren in festen feinverteilten Trägern suspendiert auf Äthylidenacetat einwirken läßt. — Nach dem Verf. gelingen z. B. ohne Schwierigkeit die techn. wichtige Spaltung von Äthylidenacetat durch starke

Säuren in *Essigsäureanhydrid* u. *Aldehyd*, die Darst. von *Aldol* aus CH_3CHO mittels Alkalilauge, sowie die Oxydation von Trichloräthylen mit Br u. O_2 zu *Dichloracetylchlorid*. Hierbei gelangen mit konz. H_2SO_4 bezw. verd. NaOH getränktes Kieselgur u. mit Br getränktes Holzkohlenpulver zur Verwendung. Die B. harziger Nebenprodd., sowie hochmolekularer Chlorverbb. wird fast ganz vermieden, u. man kann auch hier in eisernen Gefäßen ohne deren Schädigung durch die Säuren arbeiten. (**D. R. P. 391674** Kl. 12o vom 9/10. 1921, ausg. 10/3. 1924. Zus. zu D. R. P. 365079; C. 1923. II. 936.) SCHOTTLÄNDER.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Hermann Weyland** und **Hans Hahl**, Elberfeld), *Darstellung von in Wasser leicht löslichen Verbindungen des Cystins und Cysteins mit Schwermetallen*, darin bestehend, daß man die sauren oder neutralen Alkali- oder Erdalkalisalze dieser S-haltigen Aminosäuren mit den Oxyden oder Hydroxyden des Ag, Hg oder Bi behandelt. — Die in W. ll., reizlosen Prodd. haben starke antisept. Wrkg. Beispiele sind angegeben für die Herst. der *Komplexverb.* aus *Cystin-Na* u. Ag_2O, — der gelben *Ag-Na-Verb. des Cysteins*, — der *Hg-Na-Verb. des Cysteins*, — u. der gelben *Bi-Na-Verb. des Cysteins*. Die Verbb. sind mit schwach alkal. Rk. in W. l. Die Bi-Na-Verb. des Cysteins wird in wss. Lsg. durch $(NH_4)_2S$ zers. (**D. R. P. 392656** Kl. 12q vom 20/5. 1921, ausg. 22/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik von Heyden A.-G., Radebeul-Dresden, *Herstellung von Alkalisalzen aromatischer Sulfonhalogenamide*, dad. gek., daß man aromat. Sulfonamide frei oder in Salzform, mit Ca-Hypohalogeniten unter Zusatz von Alkalisalzen umsetzt. — Z. B. wird in eine wss. Suspension von $Ca(OCl)_2$ p-Toluolsulfonamid-Ca eingetragen, mehrere Stdn. gerührt u. aus der vom Nd. befreiten Lsg. durch Zusatz von NaCl bezw. Na-Acetat, das *p-Toluolsulfonchloramidnatrium* $C_6H_4\cdot(CH_3)^1\cdot(SO_2\cdot N[Na]Cl)^4$ abgeschieden. Ersetzt man das $Ca(OCl)_2$ durch $Ca(OBr)_2$, so erhält man das *p-Toluolsulfonbromamidnatrium*. — Durch Einw. von $Ca(OCl)_2$ auf Benzolsulfonamid u. Umsetzung der Lsg. mit NaCl gewinnt man das *Benzolsulfonchloramidnatrium*. Die von Ca vollkommen freien Prodd. finden zur Herst. von *Desinfektions-* u. *Bleichmitteln* Verwendung. Da die Prodd. frei von Ca-Salzen sind, können sich keine den Wasch- u. Bleichprozeß beeinträchtigenden Ca-Seifen abscheiden. (**D. R. P. 390658** Kl. 12o vom 4/9. 1921, ausg. 29/3. 1924.) SCHOTTL.

Actien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin-Treptow (Erfinder: **Marcell Bachstez**, Charlottenburg), *Darstellung von 4-Allyloxyphenylmalonamidsäure und ihres Esters*, dad. gek., daß man in Abänderung der D. R. PP. 371692 u. 372576 (C. 1923. IV. 663) das 4-Amino-1-äthoxybenzol durch 4-Amino-1-allyloxybenzol ersetzt. — Man behandelt z. B. das 4-Amino-1-allyloxybenzol mit Malonsäurediäthylester in der D. R. P. 371692 angegebenen Weise. *4-Allyloxyphenylmalonamidsäure*, Blättchen, F. 136°. — *Äthylester* aus stark verd. A. mikrokrystallin. Stäbchen, F. 105 bis 107° unter vorherigem Sintern, in der Hitze flüchtig, unl. in W., ll. in A., Aceton, Chlf., Bzl., schwerer l. in Lg., entfärbt Br-Lsgg. Die sich gegenüber den entsprechenden O Äthylverbb. durch stärkere nervine Wrkg. auszeichnenden Prodd. finden therapeut. Verwendung. (**D. R. P. 389405** Kl. 12o vom 7/9. 1921, ausg. 6/2. 1924. Zus. zu D. R. P. 371692; C. 1923. II. 1089.) SCHOTTLÄNDER.

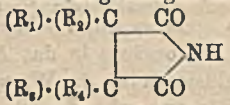
Géza Zemplén, Budapest, *Darstellung von p-Oxyphenyläthylamin (Tyramin) aus Tyrosin* durch Erhitzen der Aminosäure, 1. dad. gek., daß das Erhitzen des Tyrosins in einem als Lösungsm. für das p-Oxyphenyläthylamin wirkenden, jedoch weder mit diesem noch mit Tyrosin in chem. Rk. tretenden Medium erfolgt. — 2. dad. gek., daß als Schmelzmedium Diphenylamin verwendet wird. — 3. dad. gek., daß als Schmelzmedium Chinolin verwendet wird. — Die Abspaltung von CO_2 beginnt bereits bei 210°, u. bis auf 230° ansteigend entsteht in guter Ausbeute das *p-Oxyphenyläthylamin*. Ein Beispiel für das Erhitzen unter Verwendung von Diphenyl-

amin ist angegeben. Die Trennung des Diphenylamins vom entstandenen p-Oxyphenyläthylamin erfolgt mit Hilfe von HCl. (D. R. P. 389881 Kl. 12q vom 4/5. 1922, ausg. 9/2. 1924. Ung. Prior. 16/8. 1921.) SCHOTTLÄNDER.

Fritz Siefert, Kobe, Japan, *Darstellung von 1-Alkylcyclohexan-3-onen*, dad. gek., daß man Alkyldihydroresorcine mit H_2 in Ggw. von Kontaktsubstanzen behandelt. — Z. B. wird in A. oder Aceton gel. Isopropyldihydroresorcin mit Tierkohle, auf der Pd niedergeschlagen ist, solange unter Einleiten von H_2 geschüttelt, bis die theoret. Menge des Gases aufgenommen ist. Nach Filtration wird das Lösungsm. verdampft u. das Prod. im Vakuum dest. Das so erhaltene *1-Isopropylcyclohexan-3-on*, $Kp._{15}$ ca. 94°; *Semicarbazon*, F. 187° u. seine in analoger Weise zu gewinnenden Homologen haben ausgesprochene physiol. Eigenschaften. (D. R. P. 389815 Kl. 12o vom 13/10. 1921, ausg. 8/2. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Tetralin G. m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Reinigung von Rohanthracen*, dad. gek., daß man als Lösungsm. für die Anthracenbegleiter hydrierte Phenole, wie Cyclohexanol, Cyclohexanon u. ihre Homologen, an sich oder nach ihrer Veresterung verwendet. — Z. B. wird ein Rohanthracen mit einem Gehalt von 45% an reinem Anthracen mit Cyclohexanon oder Cyclohexanolacetat oder Gemischen beider Stoffe auf 90° erwärmt, wobei das Rohanthracen in Lsg. geht. Beim Erkalten krystallisiert lediglich *Anthracen* mit einem Reinheitsgrad von 95% aus. Verwendet man mit Tetrahydronaphthalin vorgewaschenes Anthracen, so erhält man nahezu chem. reines Anthracen in großen prismat. Blättchen, F. 214°. Infolge der schweren Flüchtigkeit der angewandten Lösungsmm. sind Verluste an diesen fast ganz vermeidbar. Es ist ferner nicht nötig, in geschlossenen App. zu arbeiten, da die hydrierten Phenole gegenüber den sonst verwendeten Pyridinbasen u. Acetonölen einen angenehmen Geruch besitzen. (D. R. P. 389878 Kl. 12o vom 2/2. 1922, ausg. 9/2. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M. (Erfinder: **Max Bockmühl**, Höchst a. M., und **Adolf Schwarz**, Frankfurt a. M.), *Darstellung von C,O-substituierten Succinimiden*, darin bestehend, daß man an den CH_2-Gruppen durch mindestens einen Arylrest u. durch Alkylreste substituierte Bernsteinsäuren oder ihre Derivv., wie Anhydride, Estersäuren, Diester, Esternitrile, Nitrile, Esteramide oder Diamide, nach den für die Gewinnung von Succinimid üblichen Methoden in die zugehörigen Imide der allgemeinen Formel:

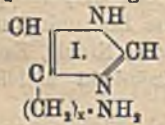


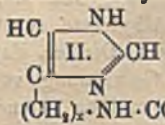
(R_1 = Aryl; R_2 = H oder Alkyl; R_3 u. R_4 = H oder Alkyl.)

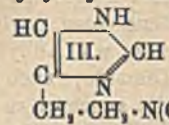
überführt. — Z. B. wird die durch Einw. von $NaNH_2$ auf Äthylbenzylcyanid, $C_6H_5(C_2H_5)\cdot CH\cdot CN$, in äth. Lsg. erhältliche Na-Verb. mehrere Stdn. mit $Br\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$ erhitzt u. das entstandene *Phenyläthylbernsteinsäureäthylesternitril*, $Kp._{11}$ 155—170°, in konz. H_2SO_4 eingetragen, wobei es in *α,α-Phenyläthylbernsteinsäureäthylesteramid*, aus A. Krystalle, F. 105°, übergeht. Durch Einw. von wss. NH_3 oder von verd. NaOH auf das Esteramid erhält man das *α,α-Phenyläthylsuccinimid*, F. 99°. Dieses läßt sich auch durch Erhitzen des Esteramids auf 200°, bezw. beim Kochen des Esternitrils mit alkoh. NH_3 bei 190—195° gewinnen. — Analog entsteht aus dem *α,α-Phenylisopropylbernsteinsäureäthylesteramid*, F. 107°, das *α,α-Phenylisopropylsuccinimid*, F. 107°, — u. aus dem *α,α-Phenylallylbernsteinsäureäthylesteramid*, F. 98°, das *α,α-Phenylallylsuccinimid*, F. 89°. Die Esteramide gewinnt man durch Verseifung des *α,α-Phenylisopropylbernsteinsäureäthylesternitrils*, $Kp._{14}$ 175—178°, bezw. des *α,α-Phenylallylbernsteinsäureäthylesternitrils*, $Kp._{12}$ 170 bis 173°, mit konz. H_2SO_4 u. die Esternitrile durch Kondensation von $Br\cdot CH_2\cdot CO_2C_2H_5$ mit den Na-Verbb. des *Isopropylbenzylcyanids* (durch Isopropylierung von

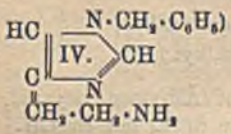
Benzylcyanid erhalten), Kp.$_{15}$ 123—124°, bezw. des *Allylbenzylcyanids* (durch Allylierung von Benzylcyanid erhalten), Kp.$_{15}$ 131—133°. — Kondensiert man die Na-Verb. des Phenylmalonitrils mit dem durch Dest. von Diäthylbromacetamid mit P_2O_5 erhältlichen *Diäthylbromacetonitril*, so geht es in *α,α-Phenylcyan-α',α'-diäthylbernsteinsäurenitril*, $(CN)_2 \cdot C(C_6H_5) \cdot C(C_2H_5)_2CN$, Kp.$_{10}$ 100°, F. 74° über; dieses liefert beim Erhitzen mit wss. NaOH unter Abspaltung von CO_2 u. NH_3 das *α-Phenyl-α',α'-diäthylsuccinimid*, F. 110°. — Durch Erhitzen der Na-Verb. des Äthylbenzylcyanids mit einer äth. Lsg. von α-Brombuttersäureäthylester erhält man das *α,α-Phenyläthyl-α$_1$-äthylbernsteinsäureäthylesternitril*, Kp.$_{10}$ 180°, u. nach Verseifung des Esternitrils zum *Esteramid* mit konz. H_2SO_4, durch Erhitzen mit wss. NH_3 unter Druck auf 120° das *α,α-Phenyläthyl-α'-äthylsuccinimid*, F. 119°. Die therapeut. Verwendung findenden Prodd. besitzen eine stark schlafmachende u. beruhigende Wrkg., die ohne Nachteile für Magen u. Allgemeinbefinden abklingt. (D. R. P. 389948 Kl. 12p vom 1/8. 1922, ausg. 9/2. 1924.) Schottländer.

Otto Gerngross, Berlin-Grunewald, *Darstellung von N-aralkylierten Imidazolylalkylaminen*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 332955, Zus. zu D. R. P. 278884; C. 1914. II. 1081 auf die Ag- oder Alkalisalze von Imidazolylalkylaminen der Zus. I. oder der entsprechenden Exo-Benzoylverbb. der Zus. II. Aralkylhalogenide der allgemeinen Formel: Aryl·CH_2·Halogen (worin Aryl einen unsubstituierten oder substituierten aromat. KW-stoffrest bedeutet), einwirken läßt. — Man erhitzt z. B. das Ag-Salz des Imidazolyläthylamins (Histamins) mit $C_6H_5CH_2$·Br u. absol. A. während 6 Stdn. unter Rückfluß u. schüttelt das entstandene gelbe Öl nach Zus. von wss. HBr mit Ä. aus. Beim Eindampfen der äth. Lsg. im Vakuum krystallisiert das *Bromhydrat* des *N-exo-Dibenzylhistamins* (III.), F. 152°, aus. Gibt nach Zusatz von wss. NH_3 die *freie Base*, aus verd. A. Nädelchen, F. 129°, swl. in W., liefert mit Diazobenzolsulfosäure eine blutrote Färbung. Die *Histaminbase* läßt sich auch unmittelbar durch Erhitzen von methylalkoh. Lsgg. des Histamins u. $C_6H_5CH_2$·Br unter Druck auf 100° erhalten. — Erhitzt man das in CH_3OH suspendierte Ag-Salz des Exo-Benzoylhistamins mit $C_6H_5CH_2Br$ während 6 Stdn.









unter Druck auf 100°, so geht es unter Abspaltung von Benzoesäuremethylester u. Benzoesäure in das *Eso-Benzylhistamin* (IV.), nicht krystallisierendes, in W. wl., mit Diazobenzolsulfosäure keine Färbung gebendes Öl, über. Das Eso-Benzylhistamin entsteht auch in geringen Mengen bei der Benzylierung des Ag-Salzes des freien Histamins. Die secaleartige Wrkg. besitzenden Prodd. finden therapeut. Verwendung. (D. R. P. 392067 Kl. 12p vom 7/12. 1920, ausg. 15/3. 1924. Zus. zu D. R. P. 332955; C. 1921 II. 806.) Schottländer.

Hugo Weil, München, *Darstellung von Tetrazol* aus N_3H u. *HCN*, dad. gek., daß man die Komponenten in wss. Fl., mit oder ohne Zusatz von A. oder anderen nicht in Rk. tretenden organ. Lösungsmm., bei Ggw. von Neutralsalzen oder ohne diese, erhitzt. — Z. B. wird wss. N_3H u. wss. HCN 72 Stdn. auf 70—80° erhitzt, hierauf zur Trockne verdampft, der Rückstand mit sd. Toluol extrahiert u. das aus der Lsg. krystallisierende *Tetrazol* abfiltriert u. getrocknet. Man kann auch in einer wss. Lsg. von Na-Azid KCN auflösen, konz. HCl bis zur kongosauren Rk. zugeben u. mehrere Stdn. im geschlossenen Gefäß auf 110° erhitzen, alsdann wie vorher weiter verfahren. Die einfache Herst. des Tetrazols ermöglicht seine techn.

Anwendung in der Sprengstoffindustrie. (D. R. P. 390396 Kl. 12p vom 4/10. 1922, ausg. 18/2. 1924. SCHOTTLÄNDER.

Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering), Berlin (Erfinder: **Max Dohrn**, Charlottenburg, und **Hans Horsters**, Nowawes b. Berlin), *Darstellung von Alkylhomologen des Pyridins*, dad. gek., daß man auf Pyridin oder seine Homologen in Essigsäureanhydridlsg. ein Reduktionsm. einwirken läßt, das Reaktionsgemisch mit W. behandelt u. mit Alkali zers. — Man trägt z. B. in eine Lsg. von wasserfreiem Pyridin in Essigsäureanhydrid Zn-Staub allmählich ein, läßt 24 Stdn. stehen, verd. mit W. u. übersättigt nach mehrtägigem Stehen mit K_2CO_3. Nach Extraktion mit Ae. u. Verdunsten des Lösungsm. bleibt reines *4-Äthylpyridin*, dickes gelbes Öl, K. 165—167°, gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ *Pyridin-4-carbonsäure* (*Isonicotinsäure*), zurück. — Aus 2-Methylpyridin (α-Picolin) erhält man in analoger Weise *2-Methyl-4-äthylpyridin*, Kp. 169—174°. (D. R. P. 390333 Kl. 12p vom 21/5. 1922, ausg. 18/2. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Leopold Cassella & Co. G. m. b. H., Frankfurt a. M. (Erfinder: **Ludwig Benda**, Mainkur, und **Werner Schmidt**, Fechenheim b. Frankfurt a. M.), *Darstellung von Alkoxyacridinen*, darin bestehend, daß man kernhydroxylierte Acridine, zweckmäßig in Ggw. säurebindender Mittel, mit Alkylierungsmitteln behandelt. — Durch Einw. von Dimethylsulfat auf die alkal. Lsg. von 3,6-Dioxyacridin erhält man z. B. den *Di-* u. *Monomethyläther* nebeneinander, wobei der Monomethyläther in der alkal. Mutterlauge gel. bleibt u. so vom Dimethyläther getrennt worden kann. *3,6-Dimethoxyacridin*, $C_{15}H_{13}O_2N$, aus Ä. schwach gelbliche Nadeln oder dicke hellgelbe Krystalle, F. 138—139° (unkorr.), ll. in h. Ä., A., CH_3OH, Bzl. u. Aceton, wl. in h. W., unl. in verd. Alkalien u. Alkalicarbonaten; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist gelb mit stark grüner Fluorescenz; ll. in Eg. u. in h. verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz. Aus überschüssiger verd. Mineralsäure krystallisieren die betreffenden Salze mit gelber Farbe. — *Monomethyläther des 3,6-Dioxyacridins*, $C_{14}H_{11}O_2N$, aus CH_3OH lebhaft gelbe Kryställchen, F. über 300°, swl. in organ. Lösungsmm., ausgenommen CH_3CO_2H, ll. in verd. Säuren mit rotgelber Farbe u. grüner Fluorescenz, l. in verd. Alkalien u. h. Na_2CO_3-Lsg. Vom 3,6-Dioxyacridin selbst unterscheidet er sich durch seine Löslichkeit in verd. CH_3CO_2H u. dadurch, daß er mit Diazoazobenzol einen *roten Farbstoff* bildet, während der *entsprechende Disazofarbstoff* aus *3,6-Dioxyacridin braun* ist. — Analog erhält man aus 3,6-Dioxyacridin u. Diäthylsulfat das *3,6-Diäthoxyacridin*, aus Ä. feine gelbe Nadeln, F. 142—143° (unkorr.); die Salze sind in W. erheblich schwer l. als die des Dimethoxyacridins; *Chlorhydrat* rötliche Nadeln mit bläulichem Flächenglanz, u. den *Monoäthyläther des 3,6-Dioxyacridins*, kräftig gelbe Krystalle, F. über 300°, swl. in organ. Lösungsmm., ausgenommen CH_3CO_2H, ll. in verd. Alkalien mit gelber Farbe, l. in konz. H_2SO_4 mit rotgelber Farbe u. grüner Fluorescenz. — Das durch Einw. von p-Toluolsulfosäuremethylester auf eine Lsg. von 3,6-Dioxy-2,7-dimethylacridin in verd. NaOH bei 90° erhältliche *3,6-Dimethoxy-2,7-dimethylacridin*, grüngelbe Nadeln, getrocknet strohgelb, F. 235—238° (unkorr.), ist swl. in organ. Lösungsmm., unl. in Alkalien u. Alkalicarbonaten; die mineralsauren Salze sind fast unl. in W., die Lsg. in Eg. oder H_2SO_4 ist rötlichgelb bezw. gelb mit grüner Fluorescenz. — *Monomethyläther des 3,6-Dioxy-2,7-dimethylacridins* lebhaft gelbe Krystalle, F. über 300°, swl. in organ. Lösungsmm., ausgenommen CH_3CO_2H, l. in h. verd. Alkalien. — Erhitzt man 3,6-Dioxyacridin mit wss. NaOH, A. u. Äthylenchlorhydrin unter Druck auf 150°, so geht es in *3,6-Bisoxäthyloxyacridin*, schwach rötlichgelbe Krystalle aus A., F. 200°, über. Die Base ist unl. in Na_2CO_3 u. k. NaOH, wl. in h. Natronlauge, aus dieser Lsg. beim Erkälten ausfallend, swl. in h., fast unl. in k. W., in konz. H_2SO_4 mit fahlgelber Farbe u. schwach grüner Fluorescenz l. Bei dem Verf. tritt eine gleichzeitige Alkylierung des N-Atoms

nicht ein. Die Prodd. eignen sich infolge ihrer Ungiftigkeit u. stark bakterienhemmenden Wrkg. zur Verhütung u. Heilung von Infektionen verschiedener Art. Das *3,6-Dimethoxyacridin* hemmt z. B. das Wachstum von Diphtheriebacillen u. Streptokokken noch in sehr großer Verdünnung, während das 3,6-Dioxyacridin, selbst in starker Konz., fast wirkungslos ist. Auch die *O-Monoalkyläther der Dioxyacridine* sind wertvolle Desinfektions- u. Heilmittel. (**D. R. P. 392066** Kl. 12p vom 25/5. 1922, ausg. 15/3. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

C. H. Boehringer Sohn Chemische Fabrik, Nieder-Ingelheim a. Rh., *Herstellung von Papaverinnitrit*, darin bestehend, daß man in Abänderung des D. R. P. 391071, 1. als Lösungsm. für das unverändert gebliebene Papaverin verd. Säuren, zweckmäßig im Überschuß, bei 0° nicht wesentlich übersteigenden Tempp. während oder nach Beendigung der Rk. anwendet. — 2. die Umsetzung zwischen Papaverinsalzen u. Salzen der HNO_2 in konz. Lsg. bewirkt, wobei gegebenenfalls auf die Anwendung von Mitteln zur Entfernung der freien Papaverinbase verzichtet werden kann. — Da Papaverinnitrit gegen verd. Säuren in der Kälte so gut wie unempfindlich ist, kann man aus dem Gemisch von Papaverinnitrit u. freier Base diese mit der Säure ohne Zers. des Nitrits oder dessen Umwandlung in Papaveraldoxim herauslösen. Z. B. wird eine mit 10%ig. H_3PO_4 versetzte, auf 0° abgekühlte wss. Papaverinsulfaltlsg. mit einer k. 30%ig. $NaNO_2$-Lsg. solange versetzt, als noch ein Nd. entsteht. Nach einigen Stdn. ist das ausgefallene Öl krystallisiert u. kann von der dauernd kühl gehaltenen Mutterlauge abfiltriert werden. — Oder das aus $NaNO_2$ u. Papaverinsalzen gewonnene Prod. wird bis zur vollständigen Lsg. des freien Papaverins mit eiskalter 10%ig. HCl. behandelt, filtriert u. mit eiskaltem W. ausgewaschen. — Bei der Umsetzung von Papaverinsalzen u. $NaNO_2$ in möglichst konz. Lsg. wird die Hydrolyse der Salze durch das $NaNO_2$ so weitgehend unterdrückt, daß eine besondere Abtrennung der Papaverinbase durch Lösungsmm. entbehrlich ist. Man trägt z. B. in eine wss. Anschlämmung von Papaverinsulfat fein gepulvertes $NaNO_2$ unter sorgfältigem Rühren ein. Das nach einiger Zeit erstarrte Öl kann von Na_2SO_4 u. dem überschüssigen $NaNO_2$ durch Auswaschen mit wenig W. befreit werden. (**D. R. P. P. 392458** Kl. 12p vom 11/7. 1922. ausg. 21/3. 1924 u. **392459** Kl. 12p vom 16/7. 1922, ausg. 21/3. 1924. ZUSS. zu D. R. P. 391071; C. 1924. I. 1972.) SCHOTTLÄNDER.

C. H. Boehringer Sohn, Chemische Fabrik, Nieder-Ingelheim a. Rh. (Erfinder: **Johanna Baenmer**, Mainz), *Herstellung von α-Lobelin*, dad. gek., daß man die äth. Lsg. der Rohalkaloide in passender Konz. krystallisieren läßt. — Die aus herba Lobelia in üblicher Weise gewonnenen Rohalkaloide werden z. B. in Ä. gel. mit reinem α-Lobelin geimpft u. bei Zimmertemp. oder in Eis mehrere Tage bis zur Beendigung der Krystallisation stehen gelassen. Die abgesaugten u. mit sehr k. Ä. gewaschenen Krystalle zeigen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ä. den F. 127° des reinen *α-Lobelins*. Aus der äth. Mutterlauge können nach Verdunsten des Ä. durch Überführung der Basen in die Chlorhydrate mit HCl u. Einw. von Chlf. das isomere *β-* u. *γ-Lobelin* gewonnen werden. Das α-Lobelin findet therapeut. Verwendung gegen Asthma u. ähnliche Krankheiten. (**D. R. P. 389816** Kl. 12p vom 10/3. 1921, ausg. 8/2. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Schimmel & Co., *Ätherische Öle, Riechstoffe usw.* (Vgl. Geschäftsbericht 1923; C. 1924. I. 2213.) *Baldrianöl.* Es wird über eine ziemlich grobe Fälschung, unter anderem durch Terpinylacetat, berichtet. — *Bayöl* zeigte sehr schwankenden Phenolgehalt, von 35% bis zu 60%. — *Betelöl.* 2 angebliche Betelölproben bestanden nur aus rohem Campheröl. — *Bittermandelöl* einer Holländischen Firma bestand nur zu 75% aus solchem, im übrigen hauptsächlich

aus Benzylbenzoat, daneben wohl noch Pomeranzenölterpen enthaltend. — *Citronellöl.* Nach A. W. K. DE JONG u. N. VAN HARPEN (Ber. van de Afd. Handelsumseum van het Koloniaal Inst. 1923. Nr. 13) soll der Viscositätsgrad dieser Öle um so kleiner sein, je mehr Citronellal sie enthalten. Vff. haben dies bei Javaölen nicht bestätigen können; bei einigen bestand zwar im ursprünglichen Zustande eine ganz gute Übereinstimmung, aber auch bei diesen nicht mehr nach der Rektifikation. Der ausschlaggebende Faktor für die Viscosität scheint nicht der Citronellalgehalt, sondern der Verharzungsgrad zu sein. — *Corianderöl.* In einem englischen Öl, dessen Konstanten durchaus richtig waren, wurde, nachdem bei Verdunsten auf Papier allmählich auftretender Anisgeruch bemerkt war, Anethol nachgewiesen. — *Citronenöl* „extra strong" der mehrfach erwähnten Holländ. Firma war mit mindestens 15% eines künstlichen Esters, wahrscheinlich Benzylbenzoat, verschnitten. — *Jaborandiblätteröl.* Der bisher unbekannte Träger des charakterist. Geruches wurde unter den Ketonen vermutet. Aus einem Öl von D.^{15} 0,8694, $\alpha_D = +0°54'$, $n_D^{20} = 1,45442$, SZ. 6,72, EZ. 7,65 gelang mittels $NaHSO_3$-Lsg. die Isolierung von *Methylmonylketon* (Kp.$_{752}$ 231,5—232,5°, D.^{15} 0,8297, $\alpha_D = 0$, $n_D^{20} = 1,42855$, E. 11,7°. Die niedriger sd. Anteile lieferten einen KW-stoff von Kp. 162 bis 166°, D.^{15} 0,8519, $\alpha_D = +17,4°$, $n_D^{20} = 1,46757$, der in Ä. HCl unter B. eines auch in Kältemischung nicht erstarrenden Chlorhydrats absorbiert, die höher sd. den schon früher erwähnten KW-stoff vom F. 27—28°. — *Krauseminzöl.* Ein von Österreich eingesandtes Präparat wich in allen Konstanten von echtem (D.^{15} 0,920 bis 0,940, $\alpha_D = -34°$ bis $-52°$, Carvongehalt 42—60%, l. in 1—1,5 Vol. 80%ig. A.) ab, war vermutlich mit Carven versetzt. — *Öl von Monarda fistulosa.* Aus einer kleinen Krautprobe aus Berlin-Dahlem wurden bei Dest. mit W.-Dampf 0,3% tief rotbraunes Öl gewonnen, D.^{15} 0,9219. 5%ig. KOH nahm davon ca. 30% auf, hauptsächlich *Carvacrol*, Spuren *Thymol*, wahrscheinlich auch *Thymohydrochinon* enthaltend. — *Öl von Monodora Myristica* Dunal. Samen aus dem westafrikan. Küstengebiet gaben 5,06% blaßgelbes Öl von ausgesprochenem Phellandrengeruch, D.^{15} 0,8511, $\alpha_D = -86°20'$, $n_D^{20} = 1,47613$, SZ. 0,4, EZ. 6,5, l. in 3,5 Vol. 90%ig. A. mit starkem Phellandrengeruch, nach F. des Nitrits (102°) *β-Phellandren*, außerdem scheinbar auch etwas *Cineol* enthaltend (Rk. mit J). — *Pfefferminzöl.* „Essence de menthe rectifiée" einer Genfer Firma erinnerte in Geruch u. Konstanten eher an Poleiöl, doch war die Drehung verhältnismäßig niedrig u. der Pulegongehalt (62%) geringer als sonst bei solchem. — *Rosenöl.* Es wird über eine größere Zahl verfälschter Proben berichtet. — *Rosmarinöl.* Eine Probe zeigte zwar richtige physikal. Konstanten, aber zu hohe Ester- u. Acetylierungszahlen u. Geruch nach Holzterpentinöl, für dessen Ggw. auch andere Beobachtungen sprachen. — *Veilchenwurzelöl.* Ein Muster hatte D.^{15} 0,9151, $\alpha_D = -27°21'$, $n_D^{20} = 1,49602$, SZ. 10,3, EZ. 2,8, war wahrscheinlich mit Cedernöl, vielleicht auch mit Linalool oder Linaloeöl verfälscht. — *Vetiveröl.* Aus Java stammende Öle von kräftigem Geruch u. mehr oder weniger tiefer dunkelbrauner Farbe zeigten Konstanten in folgenden Grenzen: D.^{15} 0,9926—1,0444, $\alpha_D = +20°50'$ bis $+41°40'$, $n_D^{20} = 1,51889—1,53020$, SZ. 9,3 bis 28,0, EZ. 5,6—20,6, nach Acetylierung 107,3—151,2, l. in 1—2 Vol. 80%ig. A., von ca. 3 Vol. ab meist Trübung. Zuweilen noch vorkommende „leichte" Öle, mit 80%ig. A. in keinem Verhältnis klar l., mit 90%ig. A. klar mischbar, hatten D.^{15} 0,9852—0,9944, $\alpha_D = +14°25'$ bis $+24°10'$, $n_D^{20} = 1,52430—1,52604$, SZ. 7,5 bis 11,2, EZ. 7,5—14,9, nach Acetylierung 102,7—108,3. — *Wurmsamenöl.* Eine Probe war mit einem Benzoesäureester, wahrscheinlich Benzylbenzoat, zu ca. 15% verfälscht, enthielt außerdem Terpineol, in einer anderen konnte Salicylsäure, wahrscheinlich auch in Form eines Esters, nachgewiesen werden.

Cumarin. Verfälschung mit Terpinhydrat, vor der bereits von anderer Seite gewarnt war, wurde an einem Schweizer Prod. mit der Bezeichnung

„Cumarin Crystals 100 %" in Höhe von 75 % festgestellt. (Identifizierung durch Geruch nach Terpineol bei Erhitzen mit verd. H_2SO_4 u. durch F. 116 bis 117°). — *Menthol.* Es wurde schon früher auf Präparate hingewiesen von niedrigerem F. (38—39°) u. niedrigerer spezif. Drehung (—43,5°) als natürliches Menthol u. dabei die Meinung ausgesprochen, daß es sich um durch Red. von Menthon oder Pulegon gewonnene Prodd. handle, wobei neben dem natürlichen Menthol noch isomere Verbb. entstehen. Sie sind äußerlich an der feinkrystallin. Beschaffenheit u. meist etwas stumpfem Aussehen kenntlich, weichen auch im Geruch u. Geschmack vom natürlichen Prod. ab. Bei einer ganzen Reihe neuerdings bei der Firma eingegangener Muster wechselte F. von 32—36,5°, [α] von —39° 55′ bis —41° 30′ (in 20%ig. alkohol. Lsg.). Aus England stammende Proben hatten schon F. 24—28°, [α] = 0, glasiges u. feuchtes Aussehen; das Vorliegen eines Gemenges wurde hier durch Abscheidung von Krystallen vom F. 34° erwiesen. Die Darst. dieser Prodd. ist wahrscheinlich aus Piperiton (Δ 1-Menthenon-3) erfolgt, sie standen in Geruch u. Geschmack noch hinter den vorerwähnten zurück. Besonders gewarnt wird vor der medizin. Verwendung der synthet. Menthole, da deren pharmakolog. Unters. noch nicht abgeschlossen ist. — *Künstlicher Moschus.* Ein Präparat einer holländ. Firma bestand zu > 97% aus Borax, der Rest aus einem Gemenge von Nerolin u. künstlichem Moschus, ein als „Ambrettine 345" bezeichnetes Prod. einer Schweizer Fabrik hatte F. 110°, bestand aber zu ca. 75% aus Antifebrin (F. 115°) u. zu ca. 25% aus sog. Ambrettemoschus (F. 80°). — *Zibet.* In einer Probe, die zu wenig alkoh. Auszug, zu viel äth. Auszug lieferte, in beiden Extrakten zu niedrige EZ. hatte, wird Verfälschung mit Vaseline angenommen.

Nachweis der Ester nichtflüchtiger Säuren in Ölen. Die Angaben von RECLAIRE (Perfumery Essent. Oil Record **14.** 293; C. **1923.** IV. 858) konnten für die von ihm angeführten Säuren bestätigt werden. Liegt aber, wie z. B. bei Laurinsäure, eine mit W.-Dampf zwar langsam, aber immerhin vollständig flüchtige Säure vor, so kann sie bei dem abgekürzten Verf. leicht übersehen werden, während sie bei der ursprünglichen Vorschrift der Vff. nachgewiesen wird. Bei dieser ist es gleichgültig, ob zum Ansäuern H_2SO_4 oder H_3PO_4 benutzt wird, bei der Ausführung nach RECLAIRE darf jene nicht verwendet werden, da sie eine geringe B. von Ester aus der flüchtigen Säure u. dem vorhandenen A. herbeiführt. — Die Prüfung von BENNETT u. GARRATT (Perfumery Essent. Oil Record **14.** 359; C. **1924.** I. 1283) ist für qualitativen Nachweis der von ihnen angeführten Ester sehr brauchbar. Doch darf auch bei negativem Ausfall die Best. der SZ. II nicht unterbleiben, da es sich dabei auch noch um Nachweis anderer Ester handelt, die sonst übersehen werden könnten. — Auf die übliche ausgezeichnete Berichterstattung über die gesamte einschlägige Literatur, die Handels- u. industriellen Notizen, schließlich auf den Bericht von ALEX. REICHERT, *Entomologisches aus Miltitz 1923*, kann nur hingewiesen werden. (Geschäftsber. Ausgabe **1924.** 1—236. Miltitz.) SPIEGEL.

Bodinus, *Über Konzentrole.* Terpenfreies *Citronenöl* des Handels weicht im Geschmack vom natürlichen Öl ab. Bei den Konzentrolen der Firma RUDOLF LAUCHE A.-G. Leipzig stellt Vf. einen bedeutenden Fortschritt fest. Citronenölkonzentrol eignet sich zur Aromatisierung von Essenzen u. Likören; bei Back- u. Kochprozessen ist natürliches Öl vorzuziehen. *Pfefferminz*konzentrol ist für die Tabletten sehr geeignet. Den Zusatz von Menthol hält Vf. für verfehlt. (Chem.-Ztg. **48.** 437. Bielefeld.) JUNG.

Gerhard Schmidt, *Die Bedeutung der Aldehyde als Riechstoffe. Der Hydrozimtaldehyd.* Vf. empfiehlt, an Stelle des 80—85% Zimtaldehyd enthaltenden chines. Cassiaöles synthet. *Zimtaldehyd* zu benutzen. Der Geruch ist feiner u. der Preis geringer. Der nach Hyacinthe duftende gegen Seifen unbeständige Phenylacetaldehyd wird durch den beständigen *Hydrozimtaldehyd* ersetzt. $D.^{15}$ 1,018; $Kp._{760}$

208°; Kp_{10} 105°. Der nicht ausgesprochene Hyacinthengeruch macht den Aldehyd zur Herst. von Kompositionen u. Phantasiegerüchen geeignet. (Seifensieder-Ztg. 51. 255.) K. LINDNER.

XIV. Zucker; Kohlenhydrate; Stärke.

Edmund O. von Lippmann, *Über die angebliche Entdeckung des Rohrzuckers in der Rübe durch Olivier de Serres.* Gegenüber SAILLARD bleibt Vf. bei der Überzeugung, daß Olivier de Serres für die Entdeckung des *Rohrzuckers* in der Zuckerrübe nicht in Frage kommt (1575), sondern daß diese Entdeckung erst MARGGRAF im Jahre 1747 gelungen ist. (Dtsch. Zuckerind. 49. 525.) RÜHLE.

Georg Strakosch, *Der Fortschritt der amerikanischen Zuckerindustrie.* Zusammenfassende Erörterung der Zucht der Rüben u. der zu diesem Zwecke erfolgenden Bearbeitung u. Düngung des Bodens. (Ztschr. f Zuckerind. d. čechoslovak. Rep. 48. Beilage: Prager Zuckermarkt, 1—4. Wien-Hohenau.) RÜHLE.

H. Simons, *Bestimmung der Brennhöhe von Kalköfen.* Die früher (Dtsch. Zuckerind. 49. 249 [1924]) angegebenen Formel zur Berechnung der Brennhöhe ist fehlerhaft. (Dtsch. Zuckerind. 49. 374. Halle a. S.) RÜHLE.

Alphons Heinze, *Die Verdampfung in der Zuckerindustrie. Auf Irr- und Umwegen zum Ziel.* Vf. erörtert zusammenfassend die Entw. der Wärmewirtschaft in den Zuckerfabriken, insbesondere die Ausbildung der Verdampfung des W. aus den Säften von den Anfängen bis zum heutigen Stande der Technik u. Erfahrungen. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 637—45. Halle a. S.) RÜHLE.

Karl Schiebl, *Die Vorteile von hochgespanntem Dampf in Zuckerfabriken.* Betriebstechn. Erörterungen über die mit der Verwendung von Hochdruckdampf in der Zuckerfabrik verbundenen Vorteile. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 647—50. Magdeburg.) RÜHLE.

Rudolf Kruchen, *Erzeugung und Verwendung von Hochdruckdampf.* Zusammenfassende Erörterung aller das Wesen, die Erzeugung u. die Verwendung des Hochdruckdampfes betreffenden Fragen. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 709—11. 733—35. Breslau.) RÜHLE.

Albrecht Berger, *Das Waschen der Rüben vor der Beförderung nach den Zuckerfabriken.* Der Bau solcher Wäschereien würde, auch wenn man eine bedeutende Ersparnis an Frachtkosten dagegen hält, kaum von Nutzen sein. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 553—54. Braunschweig.) RÜHLE.

E. Komm, *Aluminium zur Saftreinigung an Stelle des Kalkverfahrens.* Neben dem Verf. von PLANTER, Louisiana, wobei kolloidales Al-Silicat verwendet wird, sind noch zu nennen das Verf. von HUNYADY u. MALBASKI (Bull. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist. 41. 224; C. 1924. I. 2014) u. das Aloidalverf. von LINDNER. *Aloidal* ist kolloidales $Al(OH)_3$, in sehr haltbarer Form gewonnen durch Einw. von NH_3 auf Al-Salze. Es muß, um voll wirken zu können, im Augenblicke des Austretens des Saftes aus den Rübenzellen auf den Saft einwirken können; man muß also Rübenschnitzel oder Rübenbrei unmittelbar damit behandeln. Beide Verf. gestatten unter Erhöhung der Ausbeute u. des Reinheitsquotienten des Saftes um 4—5% (auf 94—96%) die unmittelbare Gewinnung von *Weißzucker.* Vf. gibt dem Aloidalverf., weil es wissenschaftlich u. wirtschaftlich besser begründet zu sein scheint, den Vorzug vor dem Verf. von HUNYADY u. MALBASKI. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 708. Halle.) RÜHLE.

Chr. Spohrmann, *Die Arbeit mit dem Rapidverfahren in Gostyn.* Vf. beschreibt die Einrichtung u. die Arbeitsweise der kontinuierlichen Diffusion, des sogenannten „Rapid"-Verf. nach W. RAABE. Mit dem Verf. konnte während der ganzen Kampagne ohne jede Störung gearbeitet werden. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 573 bis 577. Gostyn.) RÜHLE.

Fr., *Die ununterbrochene Verkochung und Krystallisation der Säfte.* Betriebstechn. Betrachtungen an Hand der Unterss. von Zuew über die stetige Verkochung u. Krystallisation des Dicksaftes u. des Ablaufes in der Versuchsstat. für Zuckerindustrie der Charkower Techn. Hochschule u. Beschreibung des dazu erbauten App. (Westnick Sacch. Prom. **1915**. 1—4.) (Zentralblatt f. Zuckerind. **32**. 603 bis 604.) RÜHLE.

—, *Zusammenfassung der technischen Methoden der Verwendung von Melassen, zur Benutzung durch die amerikanische Zuckerindustrie aus der Patentliteratur ausgezogen.* Inhaltsübersicht des Zirkulars Nr. 145 des U. S. Bureau of Standards. (Journ. Franklin Inst. **197**. 831—34.) SPIEGEL.

André Duboso, *Die Synthese des Glycerins ausgehend von den Zuckerfabriksmelassen.* Kurze Besprechung. An Hefen hat sich am besten bewährt S. Ellipsoidus (var. Steinberg) u. S. Ellipsoidus (var. California Wine Yeast). Die Ausbeute an *Glycerin* ist bei alkal. Rk. der Lsg. bedeutend besser als bei neutraler oder saurer Rk.; sie wächst unmittelbar im Verhältnisse zur Alkalität. Diese wird hergestellt durch Zugabe von Na_2CO_3 oder K_2CO_3, NaOH oder KOH oder von Borax; am geeignetsten ist Na_2CO_3. Die Grenze der günstigen Wrkg. der Alkalität liegt bei einer Zugabe von 5% Carbonat. Zur Erhaltung der Gärkraft der Hefe während der Vergärung empfiehlt sich Zugabe einer geringen Menge NH_4Cl. Die günstigste Konz. der Zuckerlsg. ist 18—20 g Zucker in 100 ccm; unter den angegebenen Bedingungen werden 20—25% des Zuckers in Glycerin übergeführt, der Rest in A. u. CO_2. Die besten Ergebnisse wurden erhalten mit Melasselsgg., mit Lsgg. von Maiszucker u. Malz u. mit Rohrzuckerlsgg., die Zusatz von Metallsalzen erhalten hatten. Die Ausführung der Vergärung u. die Reinigung des Glycerins wird erörtert. (La Parfumerie moderne **17**. 72—73.) RÜHLE.

Emile Saillard, *Raffinosebestimmung in Zuckern. Raffinosegehalt von Melassen.* Für die Best. von *Rohrzucker* u. *Raffinose* in Zuckern gibt Vf. folgende Gleichungen, worin bedeuten: S Rohrzuckergehalt, y Raffinosegehalt, A direkte Polarisation, B Polarisation nach der Inversion, $C = A + B$ (wenn B linksdrehend):

$$1.\ A = S + y \qquad 2.\ B = -0{,}34\,S + 0{,}5156\,y,$$

woraus sich ergibt:

$$3.\ S = (C - 0{,}4844\,A)/0{,}8556; \qquad 4.\ R \text{ (hydratisierte Raffinose)} = (A - S)/1{,}57.$$

Die zur Best. von Rohrzucker in *Melassen* angewandte Formel, die mit einem bestimmten Faktor benutzt wird, ist nicht immer verwendbar; Verss. des Vfs. haben ergeben, daß die Größe dieses Faktors oft schwankt. Diese Schwankungen sind bedingt durch den N- u. Raffinosegehalt der Melassen; da sie gegen Ende der Kampagne zunehmen, nimmt Vf. an, daß beim Lagern der Rüben auch eine Zunahme an Raffinose stattfindet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 2189—92.) HA.

Sprockhoff, *Bestimmung der technisch gewinnbaren Stärke im Schlamm mittels der Laboratoriumsflute.* Vf. ahmt für Bestst. im Laboratorium die schmale holländ. Flute mit einer Rinne aus Zinkblech von 1,50 m Länge, 5 cm Breite u. 3 cm Höhe nach. Die Schlammprobe läßt man nach Sichten mit einem feinen Gazesieb in einer Konz. von etwa 1° Bé. aus einem Scheidetrichter langsam (1 Liter in 10 Min.) über die mit 6—10 mm/1 m Gefälle aufgestellten Rinne laufen. Die Fasern gehen mit dem W. fort, während die Stärke sich auf der Rinne absetzt. Nach Auswaschen mit W. aus dem Scheidetrichter wird die Stärke mit Hilfe einer Spritzflasche herausgespült und nach einer der üblichen Methoden bestimmt. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **47**. 160—61. Laban.) A. R. F. HESSE.

XV. Gärungsgewerbe.

Ed. Moufang, *Über Probleme in Mälzerei und Brauerei und deren Lösung.*

Vortrag, in welchem Vf. die in seinem Buch „Das Bier" niedergelegten Ansichten vertritt. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. **52**. 93—95. 101—4). A. R. F. HESSE.

Edmund Knecht und **Eric Franc Muller**, *Entwässerung von Alkohol mittels Glycerin.* Durch 2malige Dest. von 95% A. mit Glycerin gelingt es leicht, einen 99,5%ig. A. zu erhalten. Die Dampftemp. darf nicht über 80° steigen, da sonst Glycerin mit übergeht. Bei einem Gehalt von 10% W. sind 25% Glycerin, von 5%, bzw. 2% W. 20% bzw. 15% Glycerin bei jeder Dest. anzuwenden. Man kann auch mit einer Dest. auskommen, wenn man den Dampf durch Waschflaschen mit Glycerin von 78° hindurchschickt, oder ein mit Glaskugeln gefülltes u. mit Wasserdampf geheiztes Steigrohr passieren läßt, durch das langsam Glycerin herabrieselt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **43**. T. 177—78. Manchester, Coll. of Tech.) OHLE.

Paul Mumme, *Die Entstehung der Fuselöle und die Beeinflussung der Qualität der Biere durch die darin enthaltenen höheren Alkohole.* Zusammenfassende Darst. der Literatur. (Wchschr. f. Brauerei **41**. 137—38; Ztschr. f. ges. Brauwesen **47**. 44—48.) A. R. F. HESSE.

P. Hampshire, *Studien über die Ursache des Langwerdens von Würze und Bier.* I. *Schleimessigbakterien als Erreger.* Die Ursache des „Langwerdens", bei dem das Bier verhältnismäßig klar u. scheinbar n. ist, bis man beim Ausgießen aus der Flasche es zäh u. fadenziehend findet, wird auf einen vorläufig als *Bacterium* R. Mikroorganismus zurückgeführt. Dieser konnte durch Plattenkultur isoliert werden. Er ist verschieden von dem gleichfalls das Bier zäh machenden *Pediococcus viscosus* u. steht der Gruppe des *Acetobacter* nahe. (Contr. from the Labor. of Murphy and Son., London; Dtsch. Essigind. **28**. 163—6.) A. R. F. HESSE.

Fritz Emslander, *Eiweißtrübungen im Bier.* (Vgl. Wchschr. f. Brauerei **39**. 115; C. **1922**. IV. 715) Die Eiweißausscheidungen im Brauprozeß u. bei der Hauptgärung sind größtenteils auf chem. Einflüsse (Aussalzungen) zurückzuführen. Beim reifenden Bier, bes. im Transportfaß oder in der Flasche findet man Eiweißtrübungen, die durch Eiweißadsorptionen an den Grenzflächen der Emulsion (Bier ist keine echte Lsg.!) stattfinden, wobei es zur Denaturierung des Eiweißes kommt. (Wchschr. f. Brauerei **41**. 131—32. Regensburg.) A. R. F. HESSE.

E. Parisi und **P. Altomani**, *Untersuchungen über den Wein von Fogarina.* Vff. haben in herben u. süßen Fogarina-Arten die D. u. den Gehalt an Alkohol, Säuren, Zucker, Gerbstoffen, Trockensubstanz, Asche, Zus. u. Alkalität der Asche usw. festgestellt u. durch Vergleich mit anderen Weinen den besonderen Charakter dieses Weines, für den zum Beispiel auch die Regel von HALPHEN ($x = 1{,}16 - 0{,}07$ g) nicht ohne weiteres zutrifft, dargelegt. (Staz. sperim. agrar. ital. **57**. 9—16. Bologna.) DEHN.

C. Zay, *Über die Bestimmung des trockenen Extraktes in den Weintreberauszügen.* Da die bisher bekannten Best.-Methoden von getrocknetem Weintreberextrakte keine übereinstimmenden Resultate ergeben, hat Vf. diese Methoden nachgeprüft u. gleichzeitig modifiziert, indem er das Trocknen verschieden ausführte. Dabei erhielt er die besten Werte durch Trocknen in der Kälte oder bei 40° im Vakuum über H_2SO_4 u. direkte Wägung. Von den anderen 7 Methoden lieferten noch die indirekte von WINDISCH u. die nach dem Trocknen bei 40° über Kartenstreifen ausgeführte direkte Best. übereinstimmende Ergebnisse. (Staz. sperim. agrar. ital. **57**. 68—76) DEHN.

C. Zay, *Über das Verhalten des zu Traubenmosten zugefügten Schwefligsäureanhydrids.* (Vgl. vorst. Ref.) Um festzustellen, welche Bestandteile des Mostes sich mit SO_2 verbinden, hat Vf. auf *Glucose-*, *Lävulose-*, *Tannin-* u. *Albumin*-Lsgg. SO_2 einwirken lassen u. nach einigen Tagen aus dem Gesamt- u. anorgan. S-Gehalt den organ. S berechnet. Dabei zeigte sich, daß die angewandten Verbb. keine organ. S-Verbb. bilden. Tannin oxydierte SO_2 zu Sulfaten, die durch O_2 aufnehmende Fermente nach der Gleichung: $H_2SO_4 = H_2S + O_4$ reduziert wurden,

ein Vorgang, der namentlich in den Rotweinen wegen ihres hohen Tanningehaltes hervortritt, in den Weißweinen dagegen kaum zu merken ist. (Staz. sperim. agrar. ital. **57**. 82—86. Turin) Dehn.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

J. D. Jansen, *Die Zulässigkeit von Farbstoffen in Nahrungsmitteln.* Erörterungen über Zweck u. Zulässigkeit der künstlichen Färbung. Vorschlag gesetzlich festzulegen, wobei Farbstoffe u. welche Farbstoffe verwendet werden dürfen u. wie dieselben nachzuweisen sind. (Chem. Weekblad **21**. 302—5; Pharm. Weekblad **61**. 683—89.) Groszfeld.

U. G. Bijlsma, *Die Zulässigkeit von Farbstoffen in Nahrungsmitteln.* Behandlung der gleichen Frage (vgl. vorst. Ref.) vom physiolog. Standpunkt. Zusammenstellung einiger Farbstoffe, die als unschädlich in Frage kommen. (Chem. Weekblad **21**. 304—5; Pharm. Weekblad **61**. 690—93.) Groszfeld.

H. S. Frenkel, *Die Zulässigkeit von Farbstoffen in Nahrungsmitteln.* Vom tierärztlichen Standpunkt ist die künstliche Färbung von Fleisch- u. Wurstwaren (vgl. vorst. Ref.) als Täuschungsmittel im ehrlichen Handel zu verwerfen. (Chem. Weekblad **21**. 305—7; Pharm. Weekblad **61**. 693—98.) Groszfeld.

E. Schowalter und **W. Hartmann**, *Über Kartoffeln mit hohem Solaningehalt und ihre Verwendung als Pflanzkartoffeln.* (Vgl. Griebel, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **45**. 175; C. **1923**. IV. 673. Bömer u. Mattis, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **47**. 97; C. **1924**. I. 2839.) Die Best. geschah in enger Anlehnung an die beiden Verff. von v. Morgenstern u. von G. Meyer. Kartoffeln aus der Schwabacher Gegend enthielten bis 185,0 mg *Solanin* auf 1 kg berechnet. Kartoffeln aus Fürth enthielten bald nach der Ernte (Dezember 1922) bezogen auf 1 kg 325,7 mg (Schalen 99,5, Inneres 225,5 mg); im Mai 1923 421 mg (Schalen 248,2 u. 243,2, Inneres 194,1 u. 172,8 mg) u. im November 1923 164,0 mg. Die im November untersuchte Kartoffel wog ursprünglich 168,0 g, sie war einschließlich der Keime auf 77,0 g zurückgegangen. Die Keime für sich wogen 16,0 g; sie enthielten 1357,1 mg Solanin, berechnet auf 1 kg Kartoffeln. Zu den Anbauverss. dienten die in einer Miete aufbewahrten Kartoffeln mit 421 mg Solanin. Es zeigte sich dabei, daß Kartoffeln mit hohem Solaningehalt bei neuer Anpflanzung Kartoffeln mit noch n. Gehalte an Solanin geben können; es wurden bei den Kartoffeln von 3 Versuchsfeldern gefunden, berechnet auf 1 kg Kartoffeln 54,5, 56,4 u. 95,7 mg Solanin. (Ztschr. f. Unters. Nahrg.- u. Genußmittel **47**. 251—57. Erlangen.) Rühle.

M. Nicoloff, *Massenvergiftungen durch bleihaltigen roten Paprika.* In Bulgarien pflegt man die Speisen allgemein mit Paprika zu würzen, der vielfach verfälscht ist; meist geschieht dies durch Zusatz von 20—40% Maismehl unter Auffärbung mit Anilinfarbe. Verwendet wurden auch Abfälle der Sonnenblumensamen nach Entnahme des Öls, die mit wenig Paprika vermahlen u. rot gefärbt wurden. Dies geschah in manchen Fällen mit *Ocker*, mitunter auch mit *Mennige*. 2 Proben mit Mennige gefärbten Paprikas enthielten Asche 25,9 u. 26,9%, in 10%ig. HCl unl. Asche 4,0 u. 4,6%, Pb_3O_4 20,0 u. 20,1%. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **47**. 269—70. Sofia) Rühle.

G. Wolff, *Milchgärungsprodukte.* Beschreibung der Gewinnung u. Eigenschaften von *Yoghurt*, *Kefir*, *Kumys* (von kirgis. Steppenvölkern aus Stutenmilch mit nicht näher bekannten Mikroorganismen hergestellt), *Leben* (in Ägypten mit kefirähnlichen, d. h. eine Symbiose von Hefe und Milchsäurebakterien darstellenden, Mikroorganismen hergestellt) u. *Gioddu* (in Sardinien ähnlich wie Yoghurt bereitet. (Dtsch. Essigind. **28**. 155—57. 162—63.) A. R. F. Hesse.

Harper F. Zöller, *Natriumhypochlorit. III. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Natriumhypochlorit in der Kuhmilch.* (Vgl. Journ. Ind. and Engin. Chem. **15**. 845; C. **1923**. IV. 911.) Es ist ohne Einfluß, ob die Milch roh oder gekocht ist, auch ob Vollmich oder abgerahmte Verwendung findet. Zur Schardingerschen Rk. oder zur Red. von Methylenblau besteht kein Parallelismus. Die anfangs sehr schnell verlaufende Zers. wird durch frisch hergestelltes Na-Caseinat sehr schnell bewirkt, wobei wahrscheinlich zum Teil die -SH-Gruppen beteiligt sind. Von großem Einfluß ist die Temp., ohne Einfluß die durch Zusatz des NaClO eintretende Änderung der Rk. (Journ. of dairy science **6**. 310—19. 1923. Detroit, NIZER Lab. Co.; Ber. ges. Physiol. **25** 23—24. 1924. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Otto Rahn, *Der Erstarrungspunkt des Butterfettes.* Das von HUNZINGER („The butterindustry", Illinois 1920) behauptete Auftreten mehrerer EE. ist nach Vf. durch verschiedenes Rühren bedingt. Eine Krystallisation durch die ganze Fettm. konnte in keinem Falle hervorgerufen werden. Wurde die Fettm. nur in längeren Zeitabständen ca. $^1/_2$ Min. lang kräftig durchgerührt, so fand sich niemals ein zweiter E. (Milchwirtschaftl. Forsch. **1**. 15—20. 1923. Kiel, Preuß. Vers.- u. Forsch.-Anst. f. Milchwirtsch.; Ber. ges. Physiol. **25**. 24. 1924. Ref. PESCHECK.) SPIEGEL.

Edgar Crasemann, *Untersuchungen über Futterkonservierung. Vergleichende Versuche über Grünfutter-, Süßgrünfutter- und Heugewinnung.* Die Unterss. von WIEGNER u. seinen Mitarbeitern (vgl. Landw. Vers.-Stat. **100**. 143; C. **1923**. IV. 502) werden nachgeprüft u. durch vergleichende Verdauungsverss. mit Grünfutter erweitert. Sowohl bei der Süßgrünfutter- wie bei der Heubereitung wurden bedeutende Nährstoffverluste u. eine Abnahme der Verdaulichkeit der verbliebenen Nährstoffe festgestellt. 44,49% der Verluste an organ. Substanz entstanden während des Abwelkens des Heues, die in den Silos eingetretenen Verluste bestanden zu $^3/_4$ aus Kohlenhydraten u. $^1/_4$ aus Amidstoffen. Die Nährstoffverluste in den Silos können durch eine rasche u. möglichst verlustlose Säurebildung, durch guten Abschluß der Luft, eingeschränkt werden. Von 100 kg des Gesamt-N des eingebrachten Heues gingen bei der Konservierung (Abwelkung u. Gärung im Silo) verloren, von dem Rohprotein ohne NH_3-N 25,50 kg, von dem Eiweiß-N 37,84 kg, dagegen wurde eine Zunahme von 12,34 kg Amid-N u. 25,50 kg NH_3-N festgestellt. Infolge der Abwelkung ging die Verdaulichkeit des Rohproteins von 73,56% auf 65,80% u. infolge der Gärung im Silo auf 61,54% zurück. Die entsprechenden Koeffizienten des Reinproteins waren 67,20%, 53,18% u. 42,21%. Es enthielten 100 g brennbare organ. Substanz im Grünfutter 473,7 Kal., im abgewelkten Futter 489,3 Kal. u. im Süßgrünfutter 507,8 Kal. Eine Unters. über den Einfluß des Süßgrünfutters auf die Absonderung der Stoffwechselprodd. zeigte, daß die Menge der N-haltigen Stoffwechselprodd. bei der Süßgrünfütterung zunimmt. (Landw. Vers.-Stat. **102**. 123—217. Zürich, Techn. Hochschule.) BERJU.

Kurt Meyer, *Zwei neue Handelsfuttermittel und deren Stammpflanzen (Babassu- und Ucuhuba-Schrot).* Anatom. Beschreibung der aus Brasilien stammenden Samen von Orbignya speciosa Barb. Rodr., dem Hauptbestandteil des Babassuschrotes u. der Samen von Virola surinamensis Werb., deren Rückstände von der Seifen- u. Kerzenfabrikation vermengt mit den Rückständen von Lein-weißem Senf, Ackersenf u. anderer Samen als Ölkuchenschrot oder seltener fälschlicherweise als Leinmehl oder Erdnußmehl in letzter Zeit in den Handel kommen. Das Babassuschrot enthielt: Rohprotein 22,12%, verdauliches Rohprotein 18,64%, Rohfett 9,93%, N-freie Extr.-Stoffe 19,63% u. Rohfaser 34,20%. Im Ucuhabaschrot waren 27,53% Rohprotein u. 4,85% Rohfett enthalten. (Landw. Vers.-Stat. **102**. 227—33. Breslau, Landw.-chem. Unters.-Anst.) BERJU.

F. Honcamp, E. Müller und K. Pfaff, *Über die Zusammensetzung und Verdaulichkeit von Babassuschrot und Sonnenblumenschrot (Sonnenblumenschalen).* Nach

den Ergebnissen von Fütterungsverss. an Hammeln dürften vom rein fütterungstechn. Standpunkte Palmkern- u. Babassuschrot als gleichwertig anzusehen sein. Für das Babassuschrot wurde folgender Gehalt an verdaulichen Nährstoffen berechnet: Rohprotein 21,93%, N-freie Extr.-Stoffe 36,47%, Rohfett (Ä.-Extr.) 0,43%, Rohfaser 13,02%. Es entspricht dies bei 90% Trockensubstanz 19,32% verdaulichem Eiweiß u. 62,19 Stärkewert. Fütterungsverss. mit dem Sonnenblumenschrot, welches fast ausschließlich aus Sonnenblumenschalen bestand, ergaben folgende Gehalte an verdaulichen Nährstoffen in diesem Produkt: Rohprotein 16,01%, Reineiweiß 15,33%, N-freie Extr.-Stoffe 13,18%, Rohfett 0,56%, Rohfaser 2,33%, Stärkewert 18,97. „Die Sonnenblumenschalen sind demnach als ein recht minderwertiges Futtermittel anzusprechen." (Landw. Vers.-Stat. **102**. 234—42. Rostock.) Berju.

G. Reif, *Bestimmung von Dulcin mit Xanthydrol.* Es wird folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: 50 g z. B. Himbeersaft werden mit etwa 60 ccm W. gemischt u. mit etwa 20 Tropfen Eg. angesäuert. Dann gibt man 10 ccm einer 20%ig. neutralen Pb-Acetatlsg. zu u. wenn nötig nach 1 Stde. mehr. Dann filtriert man ab u. versetzt das Filtrat auf je 10 ccm Pb-Acetatlsg. mit 20 ccm einer k. gesätt. Lsg. von 20 g Na_2SO_4 u. 20 g Na-Phosphat in 100 ccm. Man läßt unter öfterem Rühren 5 Stdn. stehen u. filtriert, macht das klare Filtrat mit NaOH deutlich alkal. u. schüttelt es zweimal je $^1/_2$ Stde. mit einer gleich großen Menge Essigäther aus. Die vereinigten Auszüge destilliert man ab, löst den Rückstand in 15 ccm sd. W., filtriert durch ein gehärtetes Filter, wäscht mit 10—20 ccm h. W. nach u. dampft zur Trockne. Das Dulcin löst man wieder in 20 ccm eines Gemisches gleicher Teile Eg. u. W., filtriert durch ein gehärtetes Filter u. wäscht mit 20 ccm des gleichen Gemisches nach. Man löst nun 0,2 g Xanthydrol in 3 ccm trockenen CH_3OH in der Wärme, filtriert die wiedererkaltete Lsg. u. rührt sie in 2 Teilen innerhalb 10 Min. in die Dulcinlsg. (40 ccm) ein. Man läßt 2 Stdn. stehen, saugt durch einen Goochtiegel (Filterscheibe aus gehärtetem Filtrierpapier) ab, wäscht mit 10 ccm etwa 50%ig. Essigsäure u. dann mit 5 ccm 80%ig. wss. CH_3OH nach, trocknet $^1/_2$ Stde. bei 95—100° u. wägt nach $^1/_2$std. Stehen im Exsiccator. Die Hälfte des Gewichtes ist die gesuchte Dulcinmenge. Die B. des *Xanthyldulcins* (F. 246°; ll. in h. Amylalkohol, h. Aceton u. h. Toluol; wl. in k. u. h. W., A., $CH_3 \cdot OH$, Chlf., Ä., Essigäther, PAe., Bzl.) erfolgt unter der Einw. der 50%ig. Essigsäure in einer Menge von 40 ccm Fl. bereits bei gewöhnlicher Temp. Die meisten der in Lebensmitteln vorkommenden Stoffe haben keine störende Einwrkg. auf das angegebene Verf. oder werden im Laufe des Verf. beseitigt. Saccharin dagegen stört — es wird durch Xanthydrol auch gefällt —, weshalb das *Dulcin* aus der alkal. Fl. ausgeschüttelt wird. Die Brauchbarkeit des Verf. wird an mehreren Beispielen gezeigt (vgl. Vf. Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **46**. 217; C. **1924**. I. 2312). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs. u. Genußm. **47**. 238—48. Berlin.) Rühle.

Joh. A. Ezendam, *Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Kakaoschalen in Kakaopulver und Schokolade.* Das Verf. des Vfs. (vgl. Pharm. Weekblad **60**. 603; C. **1923**. IV. 159) lieferte bei weiteren Prüfungen an Kakaosorten verschiedener Herkunft brauchbare Ergebnisse. (Chem. Weekblad **21**. 307—8.) Groszfeld.

A. Düring, *Vergleichende Stärkebestimmung in Fleischwaren durch Polarisation und Gewichtsanalyse.* Nach Vf. verseift man 10 g (bei sehr stärkehaltiger Wurst 5 g) mit 25 ccm 8%ig. alkoh. KOH, verd. mit 25 ccm 50%ig. h. A., saugt von der abgesetzten Stärke durch Asbest ab u. wäscht zweimal mit je 25 ccm 50%ig. A. nach. Bei sehr fetter Wurst braucht man 10—20 ccm alkoh. KOH mehr. Der Filterrückstand einschließlich des Asbest wird mit 5—10 ccm W. geschüttelt u. mit $^1/_{10}$-n NaOH u. Phenolphthalein neutralisiert. Zu dieser Fl. gibt man 25 ccm HCl (40 ccm HCl 1,124 : 1000) u. erhitzt $^1/_4$ Stde. im sd. Wasserbade. Man kühlt dann ab, filtriert unter gutem Nachwaschen, füllt bis zur Marke auf u. polarisiert im

200 mm-Rohr bei 20°. Dieses Verf. stimmt nach den Beleganalysen mit dem Mayrhoferschen Verf. hinreichend gut überein. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **47**. 248—51. Chemnitz.) RÜHLE.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

J. W. Mc Bain, *Das Studium von Seifenlösungen und deren Beziehung zur Kolloidchemie.* Vf. bespricht zusammenfassend die Ergebnisse seiner früheren Arbeiten mit zahlreichen Mitarbeitern (vgl. MC BAIN u. JENKINS, Journ. Chem. Soc. London **121**. 2325; C. **1923**. I. 1616 u. frühere Mitteilungen). Es werden die Eigenschaften von fl. Lsgg., der klaren, durchsichtigen elast. Gallerten im Zustande wahrer reversibler Gleichgewichte u. der Seifengerinnsel erörtert. Zum Schluß gibt Vf. die Ergebnisse der Unterss. über die Oberflächenkonz. an. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **44**. 282—85. Bristol, Univ.) K. LINDNER.

K. Löffl, *Neuere Methoden in der Seifenindustrie.* Als neuere Rohstoffe für die Seifenfabrikation kommen in Betracht Oxydationsprodd. von KW-stoffen mit hoher C-Zahl, z. B. die Fettsäuren, die aus Braunkohlenparaffin entstehen, ferner Sulfierungsprodd. hochmolekularer hydroaromat. KW-stoffe, z. B. die Alkalisalze der Tetrahydronaphthalinsulfosäure u. schließlich oxydiertes Montanwachs. — Vf. konnte feststellen, daß die Spaltung von Neutralfetten auf der emulgierenden u. spaltenden Wrkg. des Spalters beruht. Es gelingt sogar mit einem Gemisch von 1% neutralem Emulsionsvermittler + ½% H_2SO_4 Spalteffekte zu erzielen, die denen mit anderen Spaltern gleichkommen. Die Mitverwendung eines intensiv wirkenden Rührwerkes (z. B. Taifunrührwerk) bewirkt Spaltung in ganz kurzer Zeit.

Vf. bespricht die Kochsalzverseifung, die auf Überführung von NH_4-Seife mit NaCl in Na-Seife beruht. In einem geschlossenen Druckkessel mit Rührung wird Fettsäure mit NH_3 (Überschuß) + NaCl-Lsg. zu Na-Seife + NH_4Cl umgesetzt. Die Seife trennt sich unter Druck von der Unterlauge sehr schnell u. wird durch einen seitlichen Hahn abgezogen. Die NH_4Cl-Lsg. wird mit $Ca(OH)_2$ zu NH_3 u. $CaCl_2$ umgesetzt, NH_3 mittels Zirkulationspumpe in einen zweiten gleichartigen Druckkessel, in welchem sich neue Fettsäure befindet, übergetrieben. Es wird ebenfalls NaCl-Lsg. eingelassen u. so Na-Seife + NH_4Cl-Lsg. gebildet. Jetzt wird der erste Kessel mit Fettsäure frisch gefüllt u. im zweiten Kessel NH_3 durch $Ca(OH)_2$ entwickelt. Die Fabrikation ist also kontinuierlich. — Zum Schluß empfiehlt Vf., auch bei den üblichen Verseifungsmethoden in geschlossenen Kesseln unter 1—1½ at Druck u. unter Verwendung eines kräftigen Rührwerkes zu arbeiten. Das Verf. stellt sich wesentlich billiger als die alten Siedeverff. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **44**. 279—82. Berlin.) K. LINDNER.

K. Backmann, *Die neue Piliermaschine.* Vf. schildert die *Piliermaschine* der Firma WEBER u. SEELÄNDER, Helmstedt i. Br., welche den Anforderungen der modernen Feinseifenfabrikation entspricht. (Seifensieder-Ztg. **51**. 387—88. Helmstedt i. Br.) K. LINDNER.

Egon Eichwald, *Die Voltolisierung fetter und mineralischer Öle.* Werden fette Öle in einer verd. H_2-Atmosphäre der Einw. von Glimmentladungen ausgesetzt, so entstehen hoch polymerisierte Prodd. mit hoher Viscosität, die bald die weitere Behandlung unmöglich macht. Bei gewisser Verdickung wird das entstandene „Halbvoltol" mit einem gleichen Vol. Mineralöl gemischt u. die Voltolisierung fortgesetzt, bis das „Normalvoltol" mit 40° ENGLER bei 100° entstanden ist. Durch Vermischen mit Mineralölen entstehen die „Gebrauchsvoltole", die sich durch flache Viscositätszeitkurven auszeichnen u. daher für viele Zwecke besondere Schmierwrkgg. besitzen, wo Mineralöle versagen.

Durch Verss. an *Ölsäure* zeigt sich, daß bei der Voltolisierung stets etwa 16% Stearinsäure gebildet wird, gleichviel ob in einer Atmosphäre von verd. H_2,

N_2, Luft oder CO_2 gearbeitet wird. Der zur Hydrierung nötige H_2 wird also offenbar durch Ionenstoß aus den Ölsäuremoll. abgeschleudert u. von den Doppelbindungen unverletzter Ölsäuremoll., die als Acceptoren wirken, unter B. von Stearinsäure abgefangen. Die durch H-Abspaltung entstehenden stärker ungesätt. Prodd. lagern sich zu hochpolymeren Moll. aneinander. Die Annahmen bestätigen sich durch Bestst. der J-Zahlen u. der Mol.-Geww. — Durch Voltolisierung von *Urteer* tritt eine Abnahme der ungesätt. KW-stoffe u. eine Annäherung an den Charakter der natürlichen Mineralöle ein. Geringere Neigung zur Verharzung, Erhöhung des Flammpunktes u. Aufhellung gehen parallel. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 241—42. Hamburg.) K. Lindner.

Hans Wolff, *Über den Trocknungsvorgang des Holzöles.* Vf. bestätigt die Ergebnisse von Eibner, Merz u. Munzert (S. 406), nach denen Holzöl nicht unter Krystallisation, sondern unter Faltenbildung trocknet. Die eigentliche Oxydation spielt beim Trocknungsvorgang nur die Rolle, den rein kolloidchem. Prozeß der Trocknung einzuleiten. Ein Holzölanstrich, welcher einige Jahre vor Licht- u. Luftzutritt geschützt gewesen ist, hatte sich in ein Gemisch aus körniger Grundmasse mit zahllosen Öltropfen unveränderten Holzöles (Bromzahl 106; Brechungsindex bei 20° 1,5195) verwandelt. Die Trocknung ist also eine durch Oxydation eingeleitete Gelbildung. Bei Verhinderung weiterer Oxydation treten die typ. Alterungserscheinungen (Synärese) ein. Kann sich die Oxydation fortsetzen, wird die Form des Systems stabilisiert. (Chem. Umschau a. d. Geb. der Fette, Öle, Wachse, Harze 31. 98—99. Berlin.) K. Lindner.

Walter Schmidt, *Zum Trocknungsvorgang des chinesischen Holzöls.* (Vgl. Wolff, S. 254 u. Eibner, Merz u. Munzert, S. 406.) Schon Spuren Feuchtigkeit führen die Runzelung herbei. Die An- oder Abwesenheit von Luftfeuchtigkeit scheint auf die Gewichtszunahme nach Art u. Menge keinen wesentlichen Einfluß zu haben. Eine chem. Einw. des W., die nur als Verseifung denkbar wäre, dürfte nicht die Ursache der Runzelung sein. Holzöl ist analog seiner Wegerkurve ein verhältnismäßig langsam trockendes Öl. Man kann sich den Vorgang so vorstellen, daß die erste „scheinbare" Trocknung in der Hauptsache ein kolloidaler Koagulationsprozeß ist, in dem das W. die Rolle des Flockungsmittels spielt. Unabhängig davon geht nebenher, aber viel langsamer die „eigentliche" Trocknung durch Autoxydation, Polymerisation usw. An Bildern wird erläutert, wie stark die Wegerkurven eines u. desselben Holzöls bei verschiedener Schichtdicke differieren. (Farben-Ztg. 29. 1261—62. Düsseldorf.) Süvern.

E. Bartels, *Walzenfette.* Die sogen. *Vaselinbriketts*, die hauptsächlich zum Schmieren kaltgehender Walzen gebraucht werden, werden aus Wollfett oder Wollstearin, Harz u. Mineralöl unter partieller Verseifung mit NaOH hergestellt. Seltener werden derartige Prodd. aus Wollfett + Wollstearin allein durch teilweise Verseifung mit NaOH gewonnen. Für die Herst. von *Heißwalzenbriketts* dienen Wollfett, Wollfettpech Harz u. Goudron, die zum Teil mit NaOH verseift werden. Auch Gemische von Wollstearin, Wollfett, Harz, Stearinpech u. Goudron werden partiell mit NaOH verseift. Der Tropfpunkt dieser Prodd. ist hoch. Häufig werden zur Verhinderung des raschen Abfließens aus den h. Lagern 2—3% Putzbaumwolle in Fäden zugesetzt. Vf. schildert die Formgebung u. das Zerschneiden der Briketts sowie die Analysierung derartiger Prodd. (Seifensieder-Ztg. 51. 396. 415—16.) K. Lindner.

Bergell, *Fehler im Fettansatz bei Herstellung von Toilettenseifen und ihre Folgen.* Vf. weist auf die Schwierigkeiten bei der Toilettenseifenfabrikation hin, die durch die Verwendung zu großer Mengen harter, stearinreicher Fette im Fettansatz entstehen. Die auftretenden Fehler sind Rauhwerden der Seife beim Gebrauch, mangelnde Schaumkraft, glasiges Aussehen, B. eines Beschlages u. B. von

Rissen. Vf. empfiehlt den Zusatz von Fetten, die die Seifen weicher u. geschmeidig machen. Derartige Seifen sind hygroskop., so daß zu weitgehende Austrocknung nicht eintritt. (Seifensieder-Ztg. **51.** 407—8.) K. LINDNER.

S. Fachini, *Analyse der Öle und Fette.* (Bollet. Industria delle Pelli **2.** 91 bis 93. — C. **1924.** I. 2029.) BEHRLE.

E. L. Lederer, *Einheitliche Begriffsbestimmungen in der Fettchemie.* Weitere Bemerkungen zu dem Vorschlag des Vfs. u. zu den Ausführungen VON NABELLS (Seifensieder-Ztg. **51.** 139; C. **1924.** I. 2317). (Seifensieder-Ztg. **51.** 271. Hamburg.) JUNG.

Hans von Nabell, *Einheitliche Begriffsbestimmungen in der Fettchemie.* Erwiderung auf die Ausführungen LEDERERS (vorst. Ref.) zum gleichen Thema. Vf. weist besonders darauf hin, daß Seifen aus Neutralfetten besser ausfallen als solche aus Fettsäuren. Außerdem sind Neutralfette in der Verseifbarkeit den Fettsäuren gleicher Qualität überlegen. (Seifensieder-Ztg. **51.** 335.) K. LINDNER.

B. M. Margosches und **Wilhelm Hinner**, *Über die Ersetzbarkeit des Quecksilberchlorids in der Hüblschen Jodlösung.* Bei JCl-CCl_4-Lsgg. mit größerem J-Überschuß variieren die Jodzahlen stark mit der Lösungsmenge u. übersteigen schon bei geringem Halogenüberschuß die Hüblschen Werte. Eine Cl-CCl_4-Lsg. ergab, daß freies Cl viel stärker u. abnormer wirkt als JCl u. daß viel mehr Säure entsteht. Es ist anzunehmen, daß in der JCl-Lsg. freies Cl nur zu kleinem Teil wirksam ist. — Bei der Hüblschen Lsg. u. einer alkoh. Jodmonochloridlsg. entstehen die gleichen prozentualen Säuremengen. $HgCl_2$ geht in HgJ_2 über u. bildet JCl. — Die Wrkg. des Quecksilberacetats (vgl. LEYS, Bull. Soc. Chim. de France [4] **1.** 633; C. **1907.** II. 1232) in Eg. beruht auf der Umwandlung in HgJ_2 unter Beseitigung der entstehenden HJ. — In methylalkoh. J-HgJ_2-Lsg. kommen die Jodzahlen annähernd gleich den Hüblschen Zahlen, aber die B. von Säure tritt in höherem Maße ein. Die Wrkg. nähert sich der der alkoh. J-Lsg. Aus der gebildeten Säuremenge (50% des J-Verbrauchs) ist zu schließen, daß sich größtenteils HOJ an die Doppelbindung anlagert. Der größere J-Verbrauch alkoh. J-Lsgg. mit HgJ_2 ist durch B. von Verbb. vom Typus: $HgJ_2 \cdot HJ$, $HgJ_2 \cdot 2HJ$ zu erklären, wodurch die Wrkg. des HJ geschwächt wird. Auch dem $CdCl_2$ kommt eine Förderung der Halogenaddition zu; dem $ZnCl_2$ nicht. (Chem.-Ztg. **48.** 389—91. Brünn, Deutsche Techn. Hochsch.) JUNG.

W. Manchot und **F. Oberhauser**, *Bromometrische Bestimmung der Jodzahl.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **130.** 161; C. **1924.** I. 938.) Vff. lösen die Substanz in Chlf., geben Bromsalzsäure ($^1/_{10}$-n. Br in 20%ig. HCl) oder Bromeisessig im Überschusse zu, lassen 3—4 Stdn. im Dunkeln stehen, versetzen mit As_2O_3 bis die Lsg. farblos ist, verd. mit W. auf das doppelte bis dreifache Vol., fügen den Indicator zu u. titrieren mit Bromeisessig zurück. Als Indicator wird ein Gemisch von 0,2 g Indigocarmin u. 0,2 g Trinitroresorcin in 100 ccm W. verwendet. Arbeitet man ohne Chlf., so muß man etwa 24 Stdn. stehen lassen. Pyridinsulfat, das ROSENMUND u. KUHNHENN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **46.** 154; C. **1924.** I. 836) verwenden, erscheint Vff. unnötig, ebenso wie Eg., da man auch mit Bromsalzsäure allein auskommt bei etwas längerer Versuchsdauer. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **47.** 261—63. München.) RÜHLE.

D. Holde, **M. Selim** und **W. Bleyberg**, *Über die Trennung von festen gesättigten und flüssigen Fettsäuren.* Vff. prüfen das von MEIGEN u. NEUBERGER (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **29.** 337; C. **1923.** IV. 298) vorgeschlagene Verf. zur *Trennung von festen u. fl. Fettsäuren* auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Tl^I-Salze. Die von MEIGEN u. NEUBERGER angegebene Ausführungsform versagt. Vff. erhalten durch Änderung der Konz.-Bedingungen brauchbare Ergebnisse. 1 g Fettsäuregemisch wird in 50 ccm 96%ig. A. gel., mit

einer $^1/_2$—$^1/_{10}$-n. KOH-Lsg. in 96%ig. A. neutralisiert, die Lsg. mit gleichem A. auf 125 ccm aufgefüllt u. bei Zimmertemp. mit 65 ccm W. + 35 ccm 4%ig. Tl_2SO_4-Lsg. versetzt. Die Tl-Salze der festen Fettsäuren werden durch ein Faltenfilter filtriert, gewaschen, aus Nd. u. Filtrat (nach Abdestillieren des A.) die Fettsäuren mit verd. H_2SO_4 abgeschieden u. gravimetr. bestimmt. — Zur Beurteilung der Konz.-Bedingungen bestimmen Vff. Löslichkeiten des Tl-Oleats. Dieses wird durch Neutralisation von alkoh. Ölsäurelsg. mit $^1/_{10}$ n. wss. TlOH-Lsg. u. nachfolgendem Eindampfen erhalten. 100 g W. lösen bei 15° 0,0461 g, bei 80° 0,3034 g. 100 g 50 Vol.-%ig. A. lösen bei 15° 0,9247 g. 100 g 96 Vol.-%ig. A. lösen bei 15° 2,254 g. Überschüssiges KOH, K-Seife erhöhen in Ggw. von wenig A. die Löslichkeit des Tl-Oleats in W. stark. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. **44.** 277—79. Berlin-Charlottenburg, Techn. Hochschule.) K. Lindner.

F. L. Stüpel, *Über die Umsetzung von Kali- oder Natronseifen mit Ammoniumchlorid in wässeriger Lösung. Bestimmung des Gesamtalkalis in Seifen.* Die Umsetzung: K(Na)-Seife + NH_4Cl = K(Na)Cl + Fettsäure + NH_3 verläuft bei Anwendung verd. wss. Lsgg. in der Hitze quantitativ. Kotrollverss. führt Vf. mit genau eingestellter K-Talgseife aus. Zur *Best. des Gesamtalkalis* wird die 2 g Fettsäure entsprechende Seifenmenge in 50 ccm h. W. gel., in der Kälte 10 ccm 20%ig. NH_4Cl-Lsg. hinzugefügt u. das entstehende NH_3 in vorgelegte 25 ccm $^1/_2$-n. HCl eindestilliert. Es wird langsam beginnend im Wasserdampfstrom destilliert. Bei 1-std. Dauer der Dest. verläuft die Best. quantitativ. Zur Best. des freien Alkalis wird die Seife in A. gel., mit $^1/_2$-n. HCl das freie Alkali titriert, der A. verdampft u. zur *Best. des gebundenen Alkalis* die Dest. mit NH_4Cl ausgeführt. Im Kolbeninhalt werden die freien Fettsäuren durch Ausschütteln mit Ä. bestimmt. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze **31.** 97—98. Wien.) K. Lindner.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Ernst Blau, *Mechanische Hilfsmittel der Kohlenaufbereitung.* Zusammenfassende Darst. der Maschinen zur Kohlenaufbereitung u. Brikettierung. (Chem.-Ztg. **47.** 417—18. 1923.) Jung.

Martin W. Neufeld, *Neuere Verfahren zum Veredeln der Kohle.* Der senkrechte Schwel-Drehofen zur Tieftemp.-Verkohlung der Meguin-A.-G. in Butzbach (Hessen) besteht aus zwei, innerhalb eines Mauerwerks befindlichen konz., drehbaren Zylindern. Der innere steht durch zahlreiche Öffnungen mit dem äußeren in Verbindung u. trägt über seine ganze Länge einen Schneckengang. In das Mauerwerk durch besondere Leitung strömendes Gas heizt beide Zylinder. Die dem schnell umlaufenden äußeren Zylinder zugeführte Kohle wandert in gleichmäßiger Schicht mit Hilfe des Schneckenganges in dem ringförmigen Zwischenraume langsam abwärts, dabei wird sie verschwelt u. der entstehende Halbkoks durch die Fliehkraft verdichtet. Das Rohgas wird nach innen abgesogen, gekühlt u. durch Teerölwaschung entbenziniert. Es enthält viel niedrig sd. KW-stoffe u. nur höchstens 1—3% Staub. Der mit 250—300° selbsttätig ausgetragene Halbkoks braucht nicht mit Wasser abgelöscht zu werden.

Erzeugnisse dieser Tieftemperaturverkokung:

Kohlenart 100 kg	Durch Verschwelen bei 500° entstehen:			
	Halbkoks kg	Urteer kg	Benzin kg	Gas kg
Steinkohle	60—70	6,0—15,0	0,35—0,70	8—15
Braunkohle	24—45	2,5— 8,0	0,15—0,50	8—15

Das erzielte Schwelgas hat im Mittel einen unteren Heizwert von rund

3000 WE./m³. Benzolgewinnung nach RASCHIG s. NEUMANN (Glückauf **60**. 71; C. **1924**. I. 1466). (Ind. u. Technik **5**. 112—15.) BÖRNSTEIN.

Thau, *Vorversuche zu einem neuen Kohlendestillationsverfahren.* Vf. gibt ein ausführliches Ref. über von WARNER (Gas World **1923**. 44) angestellte Verss., bei denen die Vergasung bezw. Zers. der Kohle mit Öldämpfen gelang. Kohle, die in einem Drahtsieb in einem Dest.-Kolben sich befand, wurde durch Erhitzen von im Kolben befindlichen Urteer (bis 343°) in Öl mit niedrigerem u. höherem Kp. zerlegt, außerdem entstand ein hochviscoses, pechähnliches Öl. Die im Sieb befindliche Kohle zeigte nach dem Erhitzen einen Schwund von 50%; dieser Rückstand war reich an flüchtigen Bestandteilen, die sich durch Erhitzen auf 566° austreiben ließen. (Glückauf **60**. 573—74.) HABERLAND.

M. Kelting, H. Koppers und **Neumann**, In einer Diskussion über die *Vakuumdest. des gesättigten Benzolwaschöls* (vgl. NEUMANN, Glückauf **60**. 71; C. **1924**. I. 1466 u. KELTING, Glückauf **60**. 176; C. **1924**. I. 2321) versuchen letztere die Brauchbarkeit des Raschigschen Vakuumverf. zur Benzolgewinnung nachzuweisen, während KELTING das Gegenteil vertritt. Seiner Auffassung nach ist das Verf. in seiner heutigen Form nicht als Gegenstromverf. anzusehen; die Ergebnisse seiner früheren Berechnung behalten daher ihre Gültigkeit. (Glückauf **60**. 569—73.) HABERLAND.

Hermann Becker, *Vergasung rheinischer Braunkohle, Gaserzeuger und Entteerungsanlagen.* Übersicht über die gebräuchlichen Methoden der Vergasung von Rohbraunkohle u. Briketts. Besprechung der Formen u. Einrichtung der verschiedenen Generatoren u. ihrer Ergebnisse in bezug auf Vergasung, Teergewinnung u. Gasausbeute. (Braunkohle **23**. 109—16.) BÖRNSTEIN.

Gustav Keppeler, *Industrielle und landwirtschaftliche Moornutzung.* Entwässerung u. Wasserstandhaltung, Torfabbau, Torfbrikettierung, Torfveredlung, Vergasung u. Entgasung, Torf u. Landwirtschaft werden erörtert. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **68**. 585—91.) NEUFELD.

H. Smelkus, *Die färbenden Bestandteile des Montanwachses.* Durch Trennung mit Bzl.-A., Bzl. u. Essigäther isolierte Vf. aus Roh*montanwachs* eine acetylierbare Säure (Mol.-Gew. 525 [578?]) u. eine nicht acetylierbare (Mol.-Gew. 475), beide in A. l., die als Ester hochmolekularer Alkohole als färbende Stoffe in Betracht kommen. Ob auch ein an diese Säuren als Ester gebundener A. vom Mol.-Gew. 1002 als färbender Körper anzusehen ist, konnte nicht mit Sicherheit entschieden werden. Die übrigen aufgefundenen Alkohole vom mittleren Mol.-Gew. 413 waren leicht durch Kohle farblos zu erhalten. (Chem.-Ztg. **48**. 409—10.) JUNG.

F. Schwarz und **J. Marcusson**, *Zur Bestimmung der Verteerungszahl.* Der von KRAMER (Petroleum **15**. 1025 [1919]) aus der alkal. Teerseifenlsg. durch Extraktion mittels Bzl. erhaltene Auszug besteht nicht aus neutralen Harzstoffen, sondern aus dem in W. ll. u. in Bzl. etwas l. Alkalisalz der *Asphaltogensäure.* Bei der Behandlung der Teerseifenlsg. dagegen mit Bzn. wird etwas Öl ausgezogen. Vff. empfehlen daher nach wie vor, dieses Öl vor der Weiterverarbeitung der Teerseifenlsg. durch zweimaliges Ausschütteln mit je 30 ccm Bzn. zu entfernen. (Petroleum **20**. 776—777. Berlin-Dahlem.) FRANCKENSTEIN.

J. Tauß und **F. Schulte**, *Bestimmung des Zündpunktes unter Druck.* Bestimmt werden in der abgebildeten Vorr. die Zündpunktkurven für *Bzn.*, *Bzl.*, *Petroleum*, *Paraffin*, *Braunkohlenteeröl*, *Schieferöl*, *Steinkohlenteeröl.* Eine Versuchsreihe wurde bei gleichbleibendem, die zweite bei veränderlichem Druck ausgeführt. Die Werte sind sehr verschieden u. zeigen, daß die Prüfung unter Druck für Treiböle und Mischungen im Laboratorium sich eignet. Best. des Zündpunktes im offenen Tiegel bietet keinen Anhalt für das Verh. des Brennstoffes in der Maschine, da sich die Zündpunkte bei verschiedenen Treibölen mit steigendem Druck höchst verschieden ändern. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **68**. 574—78.) NEUFELD.

Société Anonyme des Appareils de Manutention et Fours Stein, Paris, *Kohlensäureanalyseur „Positif"*. Beschreibung u. Abbildung eines einfachen, transportablen App. zur Bestimmung von CO_2 in Rauch- oder Respirationsgasen durch Absorption mit KOH-Lauge. (Chaleur et Ind. 5. 195—97.) Börnstein.

Eduard Dyckerhoff, Poggenhagen b. Neustadt a. Rübenberge, *Herstellung eines Abbauproduktes der Huminsäuren des Torfes*, 1. dad. gek., daß man Torf in Form von Rohmoor oder in mehr oder weniger entwässertem Zustande während einiger Stdn. der Einw. überhitzten Wasserdampfes unter Druck bei Tempp. von 125—165° aussetzt. — 2. dad. gek., daß man den zu behandelnden Torf mit Oxyden oder Hydroxyden der Erdalkalimetalle oder der leichten Metalle der Erdmetalle vermischt. — Z. B. wird Rohmoor (*heller Moostorf*) mit etwa 90—93% W.-Gehalt 3—5 Stdn. unter Druck auf 150° erhitzt. Die Reaktionsmasse wird durch Abpressen u. Auswaschen mit W. von der wss. Lsg. des Abbauprod. befreit, die Lsg. mit Tierkohle entfärbt u. im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei kleine Mengen CH_3CO_2H u. HCO_2H entweichen. Die zurückbleibende neue *Säure*, eine gelbliche harzige M., ist in PAe. u. Bzl. unl., in W. u. A. l., wird durch Ag-, Cu- u. Hg-Salze gefällt, rötet in wss. Lsg. blaues Lackmuspapier, enthält mindestens eine CO_2H- u. mehrere leicht acetylierbare OH-Gruppen. Auch die meisten ihrer Salze sind in W. l. $Fe(OH)_3$ wird von der Säure unter B. eines durch NaOH nicht fällbaren Komplexsalzes gel., auch das Ca-Salz der Säure löst $Fe(OH)_3$ unter B. eines in W. ll. Doppelsalzes mit 5% Ca u. 5,5% Fe. Das Ag-, Cu- u. Hg-Salz der Säure sind in W. unl. Die Säure gibt mit $FeCl_3$ keine Rotfärbung, hat keinen Aldehydcharakter, liefert mit NH_2OH, Semicarbazid u. $C_6H_5NH \cdot NH_2$ keine Verbb. u. reduziert weder Fehlingsche Lsg. noch ammoniakal. $AgNO_3$. Hierdurch unterscheidet sie sich von der bereits bekannten Humalsäure. — Man kann auch von mit Oxyden oder Hydroxyden der Erdalkali- u. Erdmetalle vorbehandeltem Torf ausgehen u. gelangt dann unmittelbar zu den entsprechenden in W. l. Salzen der Säure beim Erhitzen in Ggw. von W. unter Druck. Beispiele sind angegeben für das Erhitzen von wasserhaltigem *Schwarztorf* mit CaO, wobei das *Ca-Salz* als gelbe lackartige M. zurückbleibt —, sowie von wasserhaltiger *Torfstreu* mit BaO u. W. Durch Mineralsäuren werden die Erdalkalisalze in die freie Säure übergeführt. (D. R. P. 389404 Kl. 12o vom 5/4. 1921, ausg. 31/1. 1924.) Schottländer.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

G. Powarnin, *Zum Wesen des Gerbvorgangs.* I. Vf. entwickelt unter Bezug auf die neueren Forschungen seine allgemeinen Anschauungen zur Theorie der Gerbung. (Collegium 1924. 153—56.) Lauffmann.

G. Powarnin, *Zum Wesen des Gerbvorgangs.* II. *Die Carbonylgerbung.* (I. vgl. vorst. Ref.) Vf. stellte auf Grund von Verss. folgendes fest: Alle Aldehyde gerben mehr oder weniger, besonders diejenigen, die Faktoren enthalten, die, wie z. B. Doppelbindungen, Phenylkerne, Hydroxylgruppen die Beweglichkeit des Carbonyl-O beeinflussen können. Die Schrumpfungstemp. für Leder kann sich mit zunehmender Lagerzeit ändern. Die Carboxyl enthaltenden fl. Gerbmittel gerben leichter, als die alkoh. Lsgg. der festen Gerbmittel, was nach Vf. für den chem. Charakter der Carbonylgerbung spricht. Die chem. Phase des Gerbvorgangs ist in gewissem Maße umkehrbar, wodurch die Gerbintensität bestimmt wird. Für die chem. Phase der Gerbung ist die Schrumpfungstemp. des Leders (Hydrolyse) kennzeichnend, die von derjenigen der Blöße bis zu den höchsten Grenzen schwankt. Die Möglichkeit des Gerbens mit fl. Gerbmitteln wie Citronellal, Acetaldehyd, Benzaldehyd u. Zimtaldehyd spricht gegen die Theorie der Peptisation. Eine prakt. Bedeutung hat höchstens die Gerbung mit Furfurol, vielleicht auch mit Naphtho-

chinon u. mit Zucker. Beim Gerben mit Furfurol, Acetessigester u. Zucker erhält man ein außerordentlich weiches Leder. (Collegium 1924. 156—58,) LAUFFMANN.

G. Powarnin und Tichomirow, *Zum Wesen des Gerbvorgangs.* III. *Über Komplexe des Diketopiperazins mit Phenolen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vf. untersuchte in Anbetracht der Analogien, die zwischen Diketopiperazin u. Kollagen zu bestehen scheinen, die Verbb. des Diketopiperazins mit Gerbstoffen u. ähnlichen Stoffen u. fand dabei im wesentlichen: Phenole geben mit Diketopiperazin in wss. Lsg. Komplexverbb., die durch Lösungsmm. für Phenole u. durch Erwärmen zerlegt werden. Ortho- u. Metastellung führt zu Diphenolprodd., Parastellung zu Monophenolprodd. Carboxyl vergrößert die Anzahl der an Hydroxyl angelagerten Moleküle des Diketopiperazins. Die Anwesenheit eines Carbonyls im Innern des Phenols führt zu Verbb., die durch das Lösungsm. nicht zerlegbar sind. Hydrochinon gibt eine labile farblose u. eine stabile chromoisomere Form. (Collegium 1924. 158—61. Tomsk, Technol. Inst.) LAUFFMANN.

George D. McLaughlin und Edwin R. Theis, *Über die Chemie des Weichens von Ziegenfell.* Die chem. Vorgänge beim Weichen sind zum großen Teil durch Bakterientätigkeit verursacht u. es sind, wie Verss. mit Ziegenfellen ergaben, bei Weichvorgängen außer der Bakterienwrkg. eine große Anzahl von Umständen, besonders die Vorgeschichte u. Konservierung der Haut, der W.-Gehalt der geweichten Haut, die Herkunft der aus der Haut gel. Stoffe, die Art des gel. Proteins, die Art des Weichwassers, die Acidität bezw. Alkalinität der Weiche, die Temp., das Verhältnis des Hautgewichts zur W.-Menge u. die Dauer des Weichens von Einfluß u. daher bei der Erforschung der Weichvorgänge zu berücksichtigen. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 286—297.) LAUFFMANN.

George D. McLaughlin und Edwin R. Theis, *Über die Chemie des Weichens von Kalbfell.* Beim Weichen von Kalbfellen sind, wie die Verss. zeigten, mit Bezug auf die chem. Vorgänge ebenfalls eine Reihe von Umständen (siehe vorst. Ref.) unter Mitwrkg. von Bakterien von Einfluß. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 297—314. Cincinnati, Univ.) LAUFFMANN.

Louis E. Levi, *Das Färben des Leders.* Vf. behandelt allgemein die Grundzüge u. Verff. beim Färben des Leders. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 335—39.) LAUFFMANN.

I. D. Clarke und R. W. Frey, *Der Einfluß gewisser Mittel zur Entfernung des Bleis auf die Hydrolyse der reduzierenden Zucker in Leder und Gerbstoffauszügen.* Wenn bei der Hydrolyse zur Best. der reduzierenden Zucker eine größere Menge Bleiacetat u. zur Entfernung des Überschusses des letzteren das Salz einer schwachen Säure benutzt wird, so muß zur Hydrolyse eine genügende Menge einer starken Säure zugesetzt werden. Diese Bedingungen liegen beim A.L.C.A.-Verf. nicht in genügendem Maße vor, so daß hierbei zu wenig Zucker gefunden wird. Gerbstoffauszüge bereiten mehr Schwierigkeiten als Lederauszüge. Außerdem sind die Bedingungen zur Erzielung der größten Hydrolyse nicht bei allen Gerbstoffauszügen gleich, u. es muß daher in jedem Fall das höchste Ergebnis der Zuckerbest. genommen werden, das sich bei einer Reihe von Verss. mit steigender hydrolyt. Wrkg. ergibt. Dabei kann jedoch nicht behauptet werden, daß das höchste Ergebnis dem „wahren" Zuckergehalt des Gerbstoffauszuges oder Leders am nächsten kommt. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 237—49. Bureau of Chemistry, Washington [D. C.]) LAUFFMANN.

R. W. Frey, *Die Bestimmung des Zuckergehalts des Leders. Kommissions-Bericht 1923/24.* Auf Grund von Unterss. wird vorgeschlagen, das offizielle Verf. der A.L.C.A. durch ein Verf. zu ersetzen, wobei 200 ccm des Lederauszuges mit 25 ccm gesätt. Bleiacetatlsg. entgerbt, das überschüssige Blei im Filtrat durch 5,5 g trocknes K_2HPO_4 entfernt, filtriert, zu 150 ccm Filtrat 7,5 ccm 36% HCl zugegeben,

genau 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, abgekühlt, mit gesätt. NaOH-Lsg. neutralisiert, dann noch $^1/_2$ ccm letzterer zu gesetzt, die Fl. auf 200 ccm aufgefüllt, filtriert u. mit 50 ccm Filtrat der Zucker in bekannter Weise mit Fehlingscher Lsg. bestimmt wird. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **19**. 339—54.) LAUFFMANN.

H. C. Reed, *Vergleichende Untersuchungen von Gerbmitteln. Kommissionsbericht 1924.* Es werden die Ergebnisse vergleichender Unterss. (fester Quebrachoauszug, fl. Kastanienauszug, Eichenrindenauszug u. Hemlockauszug) bei offizieller u. bei doppelter Stärke der Gerbstofflsgg. mitgeteilt. Es wird festgestellt, daß die Übereinstimmung der Ergebnisse ausgezeichnet ist, u. weiter bemerkt, daß die Übereinstimmung bei den Lsgg. mit doppelter Stärke im allgemeinen prakt. eben so gut ist, als bei denjenigen mit offizieller Stärke. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **19**. 249—58.) LAUFFMANN.

J. S. Rogers, *Der Einfluß einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration auf die Untersuchungsergebnisse von Gerbstoffauszügen nach dem offiziellen Verfahren. A.L.C.A. Kommissionsbericht 1923—1924.* Es wurden die p_H-Werte einer Anzahl von gewöhnlichen Gerbstoffauszügen bei Lsgg. von Analysenstärke bestimmt, ferner wurde die Wrkg. der Einstellung eines bestimmten p_H der Gerbstofflsg. durch Zugabe von HCOOH bezw. NaOH untersucht, schließlich wird die Frage erörtert, ob die beobachteten Wrkgg. alle der Änderung von p_H zuzuschreiben oder in wesentlichem Maße auch durch die bei Zusatz von HCOOH u. NaOH stattfindenden Rkk. verursacht sind. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **19**. 314—35.) LAUFFM.

R. E. Porter, *Die unmittelbare Messung der Schwellwirkung von Gerbebrühen. Kommissionsbericht 1923—1924.* Es werden die Ergebnisse vergleichender Unterss. zur Messung der Schwellwirkung von Gerbebrühen nach einer Anzahl Verff. mitgeteilt, die Abänderungen der Verff. von CLAFLIN und von REED darstellen, die im wesentlichen darauf beruhen, daß das Hautpulver mit der auf Schwellwrkg. zu untersuchenden Lsg. geschüttelt u. nach dem Filtrieren aus dem Vol. des Filtrats das vom Hautpulver aufgenommene W. berechnet wird. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. **19**. 354—62.) LAUFFMANN.

XXIV. Photographie.

Erich Stenger und Hans Stammreich, *Beiträge zur Kenntnis der Desensibilisation der Bromsilber-Gelatine-Emulsion.* Bereits bekannte (LÜPPO-KRAMER „Safranin-Verfahren" 1922) u. neu aufgefundene Desensibilisatoren werden quantitativ untersucht. Von neu aufgefundenen sind erwähnt *Flavindulin*, *Nilblau 2B*, *Neutralrot*, *Indulinscharlach*, *Capriblau*, *Thioflavin* u. *Dianilgelb.* Als desensibilisierende Wrkg. wurde der Quotient der zur Erreichung des Schwellenwertes nötigen Lichtmengen bei desensibilisierten u. normalen Platten gemessen. Die Lichtmengenverhältnisse wurden im Eder-Hecht-Sensitometer bestimmt. Flavindulin hat eine hundertfach, Nilblau 2B eine tausendfach stärker desensibilisierende Wrkg. als die Safranine. Verss. über den Einfluß konstitutiver Momente auf das Desensibilisationsvermögen ergaben, teilweise im Widerspruch zu LÜPPO-KRAMER, daß vor allem Abkömmlinge des Chinonimins u. -diimins desensibilisierend wirken, u. zwar um so stärker, je weniger Kernsubstituenten sie besitzen. Diese Regel erklärt nicht die Wrkg. des Nilblau 2B u. einiger Thiobenzylfarbstoffe. Für den Einfluß der Badkonz. wurde empirisch ein überraschendes logarithm. Gesetz gefunden. Vff. finden eine Verhärtung der Gradation durch den Desensibilisator. Die desensibilisierende Wrkg. nimmt im Ultraviolett stark ab, ist sonst unbhängig von der Wellenlänge. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **23**. 11—16. Berlin, Techn. Hochschule.) LESZYNSKI.

Schluß der Redaktion: den 14. Juli 1924.