

Chemisches Zentralblatt.

1924 Band II.

Nr. 19.

5. November.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Kossel, *Über die elektrostatische Verzerrung von Atomen durch benachbarte Ionen*. (Vgl. FAJANS, *Naturwissenschaften* 11. 165; C. 1923. III. 2.) Krit. Bemerkungen im Anschluß an die Arbeit von FAJANS u. JOOS (S. 156), deren histor. u. sachlichen Darst. der Grundfrage, was die Deformationswrkkgg. für die Natur der Valenzkräfte bedeuten, Vf. nicht zustimmen kann. (*Naturwissenschaften* 12. 703—5. Kiel.) K. WOLF.

André Job und **Guy Emschwiller**, *Photochemische Schwelle und Affinität*. (Vgl. S. 1893.) Vff. betrachten — 1. die Verbrennungswärme von C_3H_5J , — 2. die von C_3H_7J als Funktion der Affinitäten C—C, C—H, C—J, J—J u. der Verbrennungswärmen von C u. H. Durch Kombination der beiden Gleichungen u. Einsetzen der Werte von BERTHELOT (*Ann. de Chimie* [7] 21. 300 [1900]) für die Verbrennungswärmen von C_2H_5J u. C_3H_7J , des Wertes von STARCK u. BODENSTEIN (*Ztschr. f. Elektrochem.* 16. 966 [1910]) für die Affinität J—J u. des mit Hilfe der photochem. Schwelle (l. c.) berechneten Wertes für die Affinität C—J erhält man die Affinität C—C als Funktion der Verbrennungswärme von C. Auf gleiche Weise erhält man die Affinität C—C in Propan u. Octan als Funktion der Verbrennungswärme von C. Durch Gleichsetzen der beiden Werte für die Affinitäten C—C kommt man zu einem Wert der Verbrennungswärme des Diamanten, der höher liegt als die Werte von WERTENSTEIN u. JEDRZEJEWSKI u. von DE FORCRAND. Setzt man dagegen diese Werte in die Gleichungen für die Affinitäten ein, so findet man, daß die Affinität C—C in den Jodderiv. größer ist. Durch analoge Betrachtungen findet man die Affinität C—H in den Jodderiv. kleiner. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 168—71.) LESZYNSKI.

Yukichi Osaka und **Kinji Ando**, *Über das Gleichgewicht des Systems Mercurichlorid, Ammoniumchlorid, Kaliumchlorid und Wasser bei 25,0°*. Bei Unters. des Gleichgewichts in dem System $HgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot KCl \cdot W$. bei 25° wurden folgende Doppelsalze u. feste Lsgg. festgestellt: $HgCl_2 \cdot KCl \cdot H_2O$, $HgCl_2 \cdot 2KCl \cdot H_2O$, $2HgCl_2 \cdot KCl \cdot 2H_2O$; $HgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot H_2O$, $HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$, $3HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$, $9HgCl_2 \cdot 2NH_4Cl$; $HgCl_2 \cdot (K, NH_4)Cl \cdot H_2O$, $2HgCl_2 \cdot (K, NH_4)Cl \cdot 2H_2O$, $3HgCl_2 \cdot 2(K, NH_4)Cl \cdot 2H_2O$; $(K, NH_4)Cl$. Die Isothermen des Systems sind gezeichnet. (*Ztschr. f. physik. Ch.* 110. 786—98. Kyoto, Univ.) JOSEPHY.

Richard Lorenz, **W. Fraenkel** und **James Silberstein**, *Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzflusse*. Nr. 3. *Über das Gleichgewicht von Cadmium und Thallium mit Cadmiumchlorid und Thalliumchlorid im Schmelzstufi*. (2. vgl. S. 145.) Vff. untersuchen das Gleichgewicht $2Tl + CdCl_2 \rightleftharpoons Cd + Tl_2Cl_2$ zwischen 460 u. 700°. Bei diesen Temp. sind Cd u. Tl fl. u. bilden keine Verb. miteinander. Tl_2Cl_2 F. 292°; $CdCl_2$ F. 560°. Da nie mehr als 50 Mol.-% $CdCl_2$ vorhanden, ist das Gemisch schon bei 460° fl. u. homogen. Der Einfluß der Temp. ist gering. Eine Gleichgewichtskurve ohne Zusatz u. eine mit Zusatz von (KCl + NaCl) sind gezeichnet, letztere ist gegen die erste verschoben, die Verschiebung erreicht ein Maximum, bei weiterem Zusatz sind die Gleichgewichte von der Verd. unabhängig. Die Verschiebung wird dadurch erklärt, daß durch Zusatz von KCl + NaCl Cd verhältnismäßig noch unedler wird als Tl. Daraus, daß die

Gleichgewichte von einer gewissen Grenze an durch Zusatz von $KCl + NaCl$ nicht mehr verändert werden, wird geschlossen, daß dem Thalliumchlorür wenigstens im Schmelzfluß die Formel Tl_2Cl_2 zukommt. Zusatz von Bi zur Metallphase hat dauerndes Verschieben des Gleichgewichts zur Folge, woraus auf die Einatomigkeit des Tl geschlossen wird. Zusatz von Sb bewirkt noch stärkere Verschiebung, die durch B. einer Verb. zwischen Cd u. Sb erklärt wird, Sb u. Tl bilden im Schmelzfluß keine Verb. Die Stärke der Metallnebelbildung geht auch bei diesen Systemen den Verschiebungen des Gleichgewichts parallel. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 137. 204—14. Frankfurt a. M., Univ.) JOSEPHY.

Richard Lorenz, *Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß*. Nr. 4. *Beitrag zur Theorie*. II. (Nr. 3 vgl. vorst. Ref.; I. vgl. S. 145.) Mit Hilfe des thermodynam. Potentials wird im Anschluß an die Theorie der Dampfspannungen von Gemischen von VAN LAAR (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 72. 723 [1910]) ein für kondensierte Systeme geltendes Massenwirkungsgesetz aufgestellt, in welchem die Konstanten durch die van der Waalssche Zustandsgleichung bestimmte Bedeutung haben. Die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ergibt sowohl für das System $Pb + CdCl_2 \rightleftharpoons Cd + PbCl_2$ als auch für $2Tl + CdCl_2 \rightleftharpoons Cd + Tl_2Cl_2$ befriedigende Werte. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 285—90. Frankfurt a. M., Univ.) JOSEPHY.

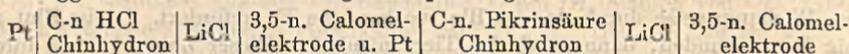
G. Tammann, *Zur Thermodynamik der Reaktionen in den Gemengen zweier Krystallarten*. Theoret. Unters. der Bedingungen, unter welchen Rkk. fester Stoffe, welche miteinander keine Mischkrystalle bilden, einseitig verlaufen u. unter welchen sie zu Gleichgewichten zwischen den beteiligten Krystallarten führen können. (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen mathemat.-physikal. Kl. 1924. 159—67.) ULMANN.

R. Vogel, *Wachstumsformen und Korngröße in Metallen*. Vf. untersuchte die Beziehungen zwischen der Ausbildung der Metallkrystalle u. der Geschwindigkeit der Erstarrung. Bei der Beurteilung der Korngröße hat man zwischen dem Scheinkorn — die einzelnen dendrit. Säulen erscheinen bei oberflächlicher Betrachtung als ganze Körner — u. dem wirklichen Korn, das aus mehreren dendrit. Säulen besteht, zu unterscheiden, so daß ein Material oft nicht so feinkörnig ist, als es oberflächlich erscheint. — Bei schnell erstarrten, ebenen Gußstücken befinden sich an der Oberfläche gleichartige Krystallflächen u. weisen senkrecht dazu eine geringe Festigkeit auf, da in dieser Richtung alle Körper eine zur Gleitebenenbildung gleich günstige Lage haben. Auch lassen sich solche Stücke schwer schmieden. (Mitt. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde 41. 87. 1923. Berlin-Dahlem.) LÜDER.

R. S. Dean und **W. E. Hudson**, *Kornwachstum in Blei, das ein Prozent Antimon enthält*. Vf. untersuchen die Beziehungen zwischen Temp., Zeit, Deformation u. Korngröße von einer Legierung von 99% Pb u. 1% Sb. Die Metallstücke waren zylindr. von 9 mm Durchmesser u. 25 mm Höhe. Sie wurden deformiert, indem sie der Länge nach in einen Schraubstock gespannt wurden, die Größe der Deformation wird in % der Red. der Länge ausgedrückt. Als Fl. für das Anlaßbad erwies sich „Crisco“ am geeignetsten, ein teilweise hydriertes pflanzliches Öl von PROCTOR u. GAMBLE Co., das fast ohne Zers. längere Zeit auf 250° erhitzt werden kann. Die Stücke wurden in CCl_4 gelöscht, mit Magnesia poliert, mit einer Mischung von 3 Teilen Eg. u. 1 Teil 9%ig. H_2O_2 geätzt, mit HNO_3 gereinigt u. photographiert. Diese Methode lieferte gute Resultate. Die Korngröße wird nach der Methode von JEFFRIES bestimmt. Es ergibt sich, daß das Vol. V eine Exponentialfunktion der Anlaßtemp. ist, die durch $V = Be^{(-A/T)}$ dargestellt wird, worin A u. B Konstanten sind, T die abs. Temp. ist. Bei 250° u. 36% Deformation wurde der Einfluß der Dauer des Anlassens untersucht. Die Geschwindigkeit des Kornwachstums wird wiedergegeben durch $dx/dt = k(V - x)$, der mittlere Wert für k ist 0,0060 bei 250° (0,0100 bei 150°). Das größte Krystallvol. ist eine lineare

Funktion der Höhenabnahme des zylindr. Stückes. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1778—86. Chicago [Ill.] Western Electric Co.) JOSEPHY.

Erling Schreiner, *Einige Löslichkeits- und Verteilungsmessungen an Pikrinsäure in Salzlösungen*. Nach Verss. von **K. Heli**. Die Dissoziationskonstante der Pikrinsäure in W., die durch die Gleichung $(C_H^2 + f^2)/(C_u \cdot a_{H_2O}^m) = K_0$ (C_u undissoziierte Säure, a_{H_2O} Aktivität des W., $m = \text{Hydratationszahl des H}^+\text{-Ions} = 10$) definiert ist, wurde durch katalyt. u. elektromotr. Messungen bestimmt. Dabei wurde HCl als vollständig dissoziierte Vergleichssubstanz genommen. Die Hydrolyse von Äthylacetat in 0,05- u. 0,04-n. HCl u. Pikrinsäure verschiedener Konz. wurde bei 250° bestimmt u. daraus $-\log K_0 = 0,506$ gefunden. Bei den elektromotr. Messungen wurde wegen der Schwerlöslichkeit des K-Pikrats, LiCl als Zwischenfl. verwendet, da Li-Pikrat leichter l. ist. Die Aktivitäten der H⁺ in Pikrinsäure- u. HCl-Lsgg. wurden durch Messung der Spannung der Kette:



verglichen. Gleicher Spannung entspricht gleiche H⁺-Aktivität. Daraus ergab sich $-\log K_0 = 0,540$ bei 18°. Aus Leitfähigkeitsmessungen wurde $-\log K_0 = 0,526$ bei 25° bzw. $K_0 = 0,31$ gefunden, während bei ROTHMUND u. DRUCKER (Ztschr. f. physik. Ch. 46. 827 [1903]) $K_0 = 0,164$ ist. — Der abgerundete Wert $-\log K = 0,5$ wurde zu Verteilungs- u. Löslichkeitsmessungen verwandt. Als nichtwss. Phase diente Bzl., in der sich Pikrinsäure in Einzelmolekülen befindet. Auch die Verteilungskonstanten, bei denen große Ionenkonz. durch fremde Salze, NaCl, BaCl₂ u. MgSO₄, bedingt ist, stehen in Einklang mit BJERRUMS elektrolyt. Theorie. Die Verteilungs- u. Löslichkeitskonstanten befriedigen das Massenwirkungsgesetz. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 311—20. Kristiania, Univ.) JOSEPHY.

Oskar Baudisch und Lars A. Welo, *Über den Mechanismus der katalytischen Wirkung von Eisensalzen*. I. Nach Darlegung des bisherigen Standes der Frage knüpfen Vf. an die frühere Feststellung von BAUDISCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 410; C. 1921. I. 781) an, daß in W. gel. molekularer O₂ in direkter Beziehung sowohl zur B. mehrkerniger Komplexsalze u. ihren magnet. Eigenschaften, als auch zur Red. von Nitraten zu Nitriten steht. Fällt man Fe(OH)₂ in Ggw. von Alkalinitrat u. Luft oder O₂, so erhält man neben Fe₃O₄·xH₂O ein neues, stark magnet. Eisenoxyd, das nach den bisherigen Ermittlungen die Zus. 3Fe₂O₃·2FeO·xH₂O hat u. in chem. u. physikal. Eigenschaften von jenem abweicht (beständiger an Luft u. gegen verd. Säuren, viel weniger ll. in 50%ig. Essigsäure, absorbiert bei Zimmertemp. höchstens 3% W.). Die B. dieses neuen Oxyds ist nur erklärlich unter der Annahme, daß das Nitratmol. sich an Eisenperoxyd-Sauerstoff entsprechend dem Schema $\text{Fe} \begin{array}{c} \text{O}_2 \cdots \text{O}_3 \text{NK} \\ \text{(OH)}_2 \end{array}$ anlagert. Sie wird durch Stoffe, wie K-Oxalat oder Anilin, ebensowenig gehindert wie die Red. von Nitrat, wohl aber werden beide durch Ggw. von Lactat behindert, das selbst dabei teilweise die Oxydation zu Brenztraubensäure erleidet im Einklang mit der Vorstellung, daß hierbei zunächst eine Anlagerung des Milchsäuremol. an das Eisenperoxyd analog derjenigen von KNO₃ vor sich geht, ferner durch Glycerin u. Traubenzucker. Durch Nichtauftreten oder Auftreten des neuen magnet. Oxyds kann man leicht Verbb., die Affinität zu den sekundären Valenzen des mit dem Fe-Kern verbundenen molekularen O₂ besitzen, von denen unterscheiden, denen diese Affinität fehlt. Ferrosalze haben also in Ggw. von Luft oder O₂ infolge koordinativer Bindung von Sauerstoff nicht nur das wohlbekannte Reduktionsvermögen, sondern auch die Fähigkeit als oxydierende oder besser dehydrogenisierende Mittel zu dienen. — Es werden noch der Einfluß von CO₂, die Einw. auf Pyrimidine u. die B. von Indigo (vgl. S. 983) usw. besprochen

u. der nahe Zusammenhang zwischen Koordinations- u. magnet. Kräften in Zusammenhang mit der Atombautheorie kurz erörtert. (Journ. Biol. Chem. 61. 261 bis 274. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) SPIEGEL.

N. R. Dhar, *Induzierte Oxydation und die Erklärung des inneren Gebrauchs von Eisensalzen und des Fiebers*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 128. 229; C. 1924. I. 726.) Vf. hatte gezeigt, daß die Oxydation des Na_2SO_3 u. des $\text{Fe}(\text{OH})_2$ durch Luft eine katalyt. Oxydation organ. Substanzen, wie Fette, Eiweißkörper, Zucker, Stärke usw. bei gewöhnlicher Temp. induzieren kann. Ein ähnlicher Vorgang kann im tier. Körper vor sich gehen, wo eine Oxydation der in Enzymen vorhandenen Spuren von Fe u. Mn-Salzen eine Oxydation der aufgenommenen Nahrung bewirkt. Auch die oxydierende Wrkg. von Peroxyden auf organ. Verbb. wird durch die Ggw. von Fe^{2+} - oder Fe^{3+} -Salzen verstärkt. Da durch den eingeatmeten O_2 im Körper ebenfalls Peroxyde gebildet werden, welche die Nahrung oxydieren, wird deren Wirkungsweise durch das im Blut vorhandene Fe gefördert. Ist im Blut zu wenig Fe vorhanden, dann wird das Tier anämisch. Dieser Zustand wird durch eine künstliche Zufuhr von Fe-Salzen, welche für die nötige katalyt. Oxydation der Speisen sorgen, aufgehoben. Auch das Fieber ist eine autokatalyt. Rk. In diesem Fall wird die Oxydation organ. Substanzen durch Parasiten oder durch Sekretion von Bakterien beschleunigt. Dadurch wächst die pro Zeiteinheit im tier. Körper entwickelte Wärmemenge, so daß die Fiebererscheinungen auftreten. Andererseits nimmt, wie bei den meisten chem. Rkk., mit zunehmender Körperwärme die Oxydation im tier. Körper zu, so daß die Rk. autokatalyt. verläuft. (Journ. Physical Chem. 28. 943—47.) BECKER.

N. R. Dhar, *Negative und positive Katalyse und die Aktivierung der Moleküle*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. schließt aus seinen Verss. auf den Mechanismus der negativen u. positiven Katalyse. Bei Oxydationsrkk. tritt negative Katalyse ein, wenn der Katalysator leicht oxydierbar ist. Ihr Mechanismus kann dadurch eine Erklärung finden, daß der Katalysator mit einem oder mehreren Bestandteilen der reagierenden Verbb. Zwischenprodd. bildet. Der Temperaturkoeffizient der Rk. wird durch positive Katalyse verkleinert, durch negative erhöht. Der Betrag der Änderung hängt von der Konz. des Katalysators ab. Bei einer Rk., bei welcher Licht als Katalysator dient, ist der Temperaturkoeffizient der Lichtrk. kleiner als jener der Dunkelrk. Wärmerkk., welche im Dunkeln verlaufen, gehorchen denselben Gesetzen wie die Elektronenemission an erhitzten Körpern, während ideale photochem. Rkk. nach denselben Regeln verlaufen wie die photoelektr. Emission. Eine katalyt. beschleunigte Rk. kann oft durch B. von Zwischenprodd. erklärt werden. So ist KMnO_4 ein Zwischenprod. der katalyt. Zers. von KClO_3 in Ggw. von MnO_2 . KMnO_4 zerfällt rascher als KClO_3 allein. Bei der Adsorption von Gasen an Adsorptionskohle wird Wärme frei. Doch kann nicht ohne weiteres angenommen werden, daß durch die Adsorption die Gase in Atome gespalten werden. Weiter erörtert der Vf. das Verh. aktivierter Gase. Das Leuchten derselben sowie die Phosphoreszenz unter dem Einfluß von Licht u. Ra-Bestrahlung wird als ein Übergang der aktiven in die inaktive Form unter Energieabgabe gedeutet. Langsam verlaufende Oxydationen emittieren Ionen u. Elektronen, welche die O_2 -Moll. aktivieren. Diese bilden wiederum O_3 . Ein Teil der aktivierten O_2 -Moll. geht dagegen sofort in die inaktive Form über, während eine Leuchterscheinung emittiert wird. Ein anderer Teil der aktivierten O_2 -Moll. kann auch chem. Rkk. induzieren, welche nicht den gewöhnlichen Oxydationen vergleichbar sind. Bei der Adsorption von Gasen an *Pt*, *Pd*, *Ni* scheinen Ionen emittiert zu werden. Dies würde die katalyt. Wrkg. dieser Metalle erklären. (Journ. Physical Chem. 28. 948—61. Allahabad, Muir Central Coll.) BECKER.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Hawkworth Collins, *Die Struktur des Calciums*. Auf Grund seiner Theorie die relativen Voll. u. Bildungswärmen weist Vf. dem Ca die Konst. KH oder, was damit gleichbedeutend ist (vgl. Chem. News. 120. 169; C. 1920. I. 865), SiC zu. (Chem. News. 129. 95—97.)

HERTER.

Hawkworth Collins, *Die Struktur des Kupfers*. (Vgl. vorst. Ref.) Dem Cu wird die Konst. CaNa zugeschrieben. (Chem. News. 129. 157—59.)

HERTER.

J. de Smedt und **W. H. Keesom**, *Die Struktur von festem Stickoxydul und Kohlendioxyd*. 13. (12. vgl. KEESOM u. DE SMEDT, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 32. 72; C. 1923. III. 287.) Die benutzten App. unterscheidet sich nur wenig von der früheren. (Vgl. KEESOM u. DE SMEDT, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 31. 87; C. 1923. I. 8.) Vff. schließen aus den experimentellen Daten (K_a -Stahlen von Cu), daß N_2O kub. kristallisiert mit einer Gitterkante von 5,72 Å. Um die Anzahl Moll. pro Elementarzelle zu berechnen, wäre die nicht zur Verfügung stehende D. von festem N_2O erforderlich. Stellt man indessen 4 Moll. in die Elementarzelle hinein, so wird die berechnete D. 1,55, während beim Schmelzpunkt $-90,5^\circ$ die Fl. eine D. 1,229 besitzt. Die Entfernung zweier v. Atome N u. O ist 1,07 Å. — Die Aufnahmen für feste CO_2 erfolgten in gleicher Weise wie die für festes N_2O . Auf Grund der Versuchsdaten ergibt sich, daß CO_2 ebenfalls kub. kristallisiert; die Gitterkante beträgt 5,63 Å. Nimmt man 4 Moll. im Elementarwürfel an, so ergibt sich eine D. von 1,63, in Übereinstimmung mit den von DEWAR ($\delta - 188 = 1,63$; $\delta - 189 = 1,627$) bei der Temp. fl. Luft erhaltenen Zahlen. Die O-Atome liegen auf beiden Seiten in gleicher Entfernung von einem C-Atom. Die Entfernung C—O beträgt 1,05 Å. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 571—79.)

K. WOLF.

Irène Curie und **C. Chamie**, *Über die Halbwertszeit der Radiumemanation*. (Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 238—48. — C. 1924. II. 1311.)

G. W. C. Kaye und **E. A. Owen**, *Schutzmaterialien für Röntgenstrahlen*. Ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung. Resultate bereits früher (Chem. News 127. 122; C. 1923. III. 1197) veröffentlicht. (Proc. Physical Soc. London 35. 33D—40D. 1923.)

BECKER.

C. E. Bleeker und **I. A. Bongers**, *Intensitätsmessungen in Flammenspektren*. Vff. messen in Flammen sehr verschiedener Temp. das Intensitätsverhältnis mehrerer Linien der diffusen u. scharfen Nebenserie von Rb u. Cs. Dasselbe zeigt sich als unabhängig von der Konz. des verdampften Metallsalzes u. der Temp. der Flamme bei einem Intensitätsverhältnis der Dubletts wie 1 : 2. (Ztschr. f. Physik 27. 195—202. Utrecht, Univ.)

ULMANN.

E. Widmer, *Über die 1,5-Naphthalindisulfosäure und ihre Salze und die Molekularrefractionen isomorpher Verbindungen*. Es werden die 1,5- u. 1,6-Naphthalindisulfosäuren u. die Salze der ersteren kristallograph. u. opt., das Ca- u. Sr-Chrommalonathexahydrat kristallograph. untersucht u. für einige Alaune Neubest. der D. u. des Brechungsexponenten vorgenommen. Für Brechungsexponent, Doppelbrechung u. spezif. Refraktion ergeben sich nur bei den nächst verwandten Körpern gewisse Regelmäßigkeiten. Die Mol.-Refr. nimmt mit steigender Elektronenzahl d. h. mit zunehmender Zahl der Elektronenschalen zu. Weiter sind Tabellen, die die opt. Konstanten isomorpher Reihen vergleichen, zusammengestellt. — Die Kristalle sowohl der Salze wie der Säuren sind tafelig ausgebildet. Im folgenden bedeutet MV. das Molekularvolumen, n den Brechungsexponenten, R. die spezif. Refraktion u. MR. die Mol.-Refr.

1,5-Naphthalindisulfosäure, $C_{10}H_8S_2O_6H_2$, $4H_2O$, monoklin, $a : b : c$ 0,7931 : 1 :

1,2516, $\beta = 100^{\circ}25'$, D. 165, MR. 77,86 (über die Daten von 16 Salzen vgl. das Original). 1,6-Säure, $C_{10}H_8S_2O_6H_2$, $4H_2O$, monoklin $a : b : c$ 2,09 : 1 : ?, $\beta = 101^{\circ}49'$, D. 1,56, MR. 77,48. — $[Cr(C_2H_2O_4)_3]KCa \cdot 6H_2O$, rhomb. $a : b : c = 0,7381 : 1 : 1,0538$; D. 1,850, MV. 294,64. — $[Cr(C_2H_2O_4)_3]K Sr \cdot 6H_2O$, rhomb. $a : b : c = 0,7302 : 1 : 1,0422$; D. 1,918, MV. 309,01. — *AlK-Alaun*, n 1,4563; D. 1,752, MR. 73,66. — *AlRb-Alaun*, n 1,4560, D. 1,884, MR. 75,11. — *AlCs-Alaun*, $n = 1,4602$; D. 1,992, MR. 78,15. — *AlTl-Alaun*, n 1,4962; MR. 80,21 bezw. 80,59. — *Cr-K-Alaun*, $n = 1,4813$; D. 1,837, MR. 77,40. — *CrRb-Alaun*, n 1,4815; D. 1,949, MR. 79,75. (Ztschr. f. Krystallogr. 60. 181—248. Zürich, Techn. Hochschule.) ENSZLIN.

Paul Niggli, *Die Molekularrefraktion isomorpher Krystallverbindungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Es werden die Zusammenhänge der Mol.-Refr. mit dem Atombau isomorpher Verbb. besprochen. Dieselbe ist insofern ein Maß für die Deformierbarkeit als ein Steigen derselben eine Lockerung, ein Fallen eine Verfestigung der Elektronenhüllen bedeutet. Die Verfestigung bedeutet aber eine Verminderung des Atomvolums. Es ist das Verhältnis der Differenzen der Mol.-Refr. entsprechender Salze bei den Alkalihalogeniden innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Es wirken also die Halogenionen auf die Kationen im gleichen Verhältnis deformierend. Beim Vergleich der Mol.-Refr. im festen Zustand u. in Lsg. erscheinen die dem Zuwachs zweiter Elektronenschalen entsprechenden Vergrößerungen gegen den festen Zustand vermehrt. In den Nebenreihen ist die Mol.-Refr. wenig, das Mol.-Vol. viel niedriger als in der Hauptreihe. Es muß also die opt. Raumerfüllung u. damit die Lichtbrechung größer sein, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. (Ztschr. f. Krystallogr. 60. 249—61. Zürich.) ENSZLIN.

Otto Oldenberg, *Über die Einwirkung des Magnetfeldes und des elektrischen Feldes auf die ultraviolette Jodfluoreszenz*. (Vgl. S. 1054.) Auch bei der ultravioletten J-Fluoreszenz, angeregt z. B. durch Al 1854/62, wird die Intensität durch ein starkes Magnetfeld nach langen Wellen verlagert. Nicht beeinflußt werden dagegen die beim Zusatz fremder Gase zum J-Dampf sich bildenden Fluoreszenzspektren. — Das elektr. Feld beeinflusst die ultraviolette J-Fluoreszenz nicht, was Vf. besonders für das Band unterhalb 3460 feststellt. Daraus ist zu schließen, daß eine Dissoziation in Ionen bei Fremddruck im fluoreszierenden J-Dampf nicht eintritt. (Ztschr. f. Physik 27. 189—94. Göttingen, Univ.) ULMANN.

Herbert Lenz, *Über den Halleffekt des lichtelektrischen Primärstroms bei isolierenden Krystallen*. Vf. mißt bei nicht zu hohen Spannungen, bei denen der Sekundärstrom unterdrückt ist, den Einfluß eines Magnetfelds auf den lichtelektr. Elektronenstrom (*Halleffekt*) bei *Diamant-* u. *Zinkblende* (ZnS)-Krystallen, wobei von den 3 Veränderlichen: Magnetfeldstärke, elektr. Feldstärke u. Stromstärke immer zwei konstant gehalten wurden. (Physikal. Ztschr. 25. 435—39. München Univ.) BEHRLE.

A₃. Kolloidchemie.

B. Bradfield, *Die chemische Natur des kolloidalen Tons*. Frischer Untergrund Putnam Lehm Boden wurde durch starkes Schütteln in 5 Teilen W. suspendiert, u. das feinste kolloidale Material durch Zentrifugieren abgesondert. Diese Fraktion enthielt ungewöhnlich große Mengen von Fe_2O_3 u. Al_2O_3 , welche fast vollständig in h. HCl l. waren. Unterss. über die Kataphorese eines synthet. Gemisches dieser Kolloide von ähnlicher Zus. des natürlichen Kolloids zeigte, daß letzteres negativ u. das synthet. Prod. positiv war. Die Wanderungsgeschwindigkeit nahm durch Spuren von Säuren ab u. durch Spuren von Alkali zu. Größere Mengen Alkali verursachten Ausflockung. In keinem Falle wurde eine Umkehrung der Wanderungsrichtung beobachtet. Infolge seines großen Gehaltes von freier Tonerde zeigte das synthet. Kolloid eine stärkere Pufferrk. als das natürliche. Letzteres wurde leicht durch mehrwertige Kationen in einem sauren Medium ausgefällt. Die synthet. Mischung

war empfindlicher gegen polyvalente Anionen u. Alkalien. Diese Unterss. u. die Analyse der Fraktionen deuten an, daß das natürliche Kolloid eher ein komplexes Al-Silicat ist als eine Mischung der kolloidalen Oxyde. (Missouri Sta. Research Bul. 60. 5—60 1923; Exp. Stat. Rec. 50. 210—11.)

BERJU.

Hermann Geßner, *Über einige Alterungserscheinungen an Vanadinpentoxydsolen.* (Vgl. WIEGNER, MAGASANIK u. GESZNER, Kolloid-Ztschr. 30. 145; C. 1922. III. 436.) Als Material der Unters. dienen V_2O_5 -Hydrosolen nach BILTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1095; C. 1904. I. 1123) hergestellt durch Zers. von NH_4VO_3 mit überschüssiger HCl u. nach MÜLLER, Kolloid-Ztschr. 8. 302; C. 1911. II. 435) hergestellt durch Eingießen von geschmolzenem V_2O_5 in W. u. nachträgliches Zerreiben. Die Hydrosolen nach BILTZ enthielten V_2O_4 , NH_3 u. HCl als Fremdelektrolyte; in den Müllerschen Hydrosolen sind V_2O_4 u. Spuren von NH_3 nachweisbar. Die Hydrosolen wurden in verschiedenen V_2O_5 -Konz. hergestellt. — Die molekulare Maximallöslichkeit der rhomb. kristallisierten V_2O_5 wurde als zwischen den Werten 0,9 u. 1,25 g V_2O_5 im Liter liegend festgestellt. — Mittels Ultrafiltration u. Dialyse wurde die disperse Phase vom Dispersionsmittel getrennt. Die Konz. der intermicellaren Fl. an molekular gel. V_2O_5 ist geringer als der maximalen Löslichkeit entspricht. Das Ammonium ist zwischen Micelle u. intermicellarer Fl. verteilt. In allen Hydrosolen nach BILTZ ist das mol. Verhältnis von V_2O_5 zu NH_4 gleich 3 : 1. Die HCl befindet sich in der intermicellaren Fl. Die Konz. des molekularen V_2O_5 in der intermicellaren Fl. ist abhängig von der Gesamtkonz. der Hydrosolen an V_2O_5 u. vom Alterungszustand der Teilchen. Zwischen der molekularen V_2O_5 -Konz. einerseits u. der Totkonz. u. dem Teilchenzustand andererseits bestehen reversible Gleichgewichte. — Beim Altern nimmt der molekulare Anteil an V_2O_5 in den Hydrosolen aller untersuchten Konz. ab; der kolloide Anteil nimmt entsprechend zu. Die D. der V_2O_5 -Hydrosolen nimmt mit steigender Konz. linear zu. Die D. stark konz. Hydrosolen nimmt mit dem Altern deutlich ab. — Die Oberflächenspannungen der Hydrosolen haben unabhängig von Konz. u. Alter nahezu die gleichen Werte wie W.

Die Beobachtungen über das Auftreten von Schlieren in den Solen u. die ultramikr. Befunde bestätigen die Ergebnisse früherer Arbeiten (vgl. MAGASANIK u. GESZNER, Kolloid-Ztschr. 30. 145; C. 1922. III. 436). Darüber hinaus werden „igelförmige“ Koagulate festgestellt, in denen die einzelnen Teilchen radial in den Raum hinausragen. Vf. sieht darin Koagulationszentren. — Die Viscositäten weniger konz. Hydrosolen nehmen beim Altern nahezu stetig um geringe Beträge zu. Höher konz. Hydrosolen zeigen beim Altern starke Schwankungen, die Minima u. Maxima durchlaufen. Mit den Konz. nehmen die Viscositäten zu. Die Kurven zeigen den charakterist. Verlauf für stark hydratisierte Sole. — Die Leitfähigkeiten der verd. Hydrosolen nach BILTZ nehmen mit der Zeit ab, die der konz. Sole wachsen. — Das Lichtabsorptionsvermögen nimmt in allen V_2O_5 -Hydrosolen mit der Zeit zu. Dem Beerschen Gesetz folgen Sole verschiedener Konz. aber gleichen Ursprungs erst nach 2 Monaten. Biltzsche Hydrosolen zeigen starke Abweichungen vom Beerschen Gesetz, das bei sehr verd. Hydrosolen überhaupt nicht mehr gilt.

Die Koagulierbarkeit der V_2O_5 -Hydrosolen durch NaCl u. $CaCl_2$ wird mit dem Alter größer; Gelatinierung tritt erst von einem bestimmten Alter ein, da die Teilchen erst eine gewisse Längenausdehnung haben müssen, ehe die Koagulation zur Gelatinierung führt. Die Chloride der Erdalkali- u. Alkalireihe folgen deutlich der Hofmeisterschen Reihe, die auch beim Altern sich kaum ändert. Die Biltzschen Sole weichen in ihren Flockungswerten stark voneinander ab. Stärke- u. Dextrinlsgg. schützen die Hydrosolen nur wenig, aber immerhin deutlich gegen Koagulation u. Gelatinierung mit NaCl u. $CaCl_2$. Das Stäbchenwachstum faßt Vf. als eigenartigen Krystallisationsprozeß auf, bei dem infolge von Störungen an den Ober-

flächen der Stäbchen die Längsrichtung bevorzugt wird. Es wird angenommen, daß sich das bei der Herst. der Sole in instabiler Form entstandene V_2O_5 unter Aufnahme von W. in hochkonzentrierte Vanadinsäure umlagert. Dieser Vorgang wird unterstützt durch die „Ostwald-Reifung“, bei der die größeren Teilchen auf Kosten der kleineren wachsen. — Für die Micellen sowohl der Biltzschens als auch der Müllerschen Sole werden Formeln vorgeschlagen unter Verwendung von Micellensymbolen, die sich aus den Eigenschaften u. der Zus. der beiden Hydrosole ergeben. (Kolloidchem. Beihefte 19. 213—97. Zürich, Techn. Hochsch.) THIESSEN.

R. H. Humphry, *Demonstration der Doppelbrechung, welche von der Bewegung des Vanadinpentoxydsols herrührt und einige Anwendungen.* V_2O_5 -Sol wird hergestellt, indem man 0,5 g Ammoniumvanadat mit 2 ccm verd. HNO_3 verrührt (Konz. HNO_3 auf das 10fache des Vol. verd.), dann abermals 2 ccm HNO_3 zusetzt und das V_2O_5 abfiltriert u. wäscht, bis es durch das Filter geht. Der Rest wird dann mit 200 ccm W. aufgeschüttelt u. stehen gelassen. Nach 14 Tagen zeigt die Lsg. sehr starke Strömungsdoppelbrechung. Diese Eigenschaft kann zum Nachweis aller Arten von Flüssigkeitsströmungen u. Wirbeln benutzt werden. (Proc. Physical. Soc. London 35. 217—18. 1923.) BECKER.

Charles Moureu, Charles Dufraisse, Louis Tampier und Paul Gailliot, *Über die Änderungen des Isolationsvermögens der „Acrolein-Gele“ mit dem Kondensationsgrad. — Vergleich mit den Änderungen der Dichte.* (Vgl. MOUREU u. DUFRAISSE, C. r. d. l'Acad. des science 169. 621; C. 1920. I. 196.) Zahlreiche Verbb., besonders Alkalien u. deren Carbonate, vermögen, auch in sehr schwachen Mengen, Acrolein in ein Gel durch katalyt. Wrkg. umzuwandeln. Das Acrolein zieht sich dabei zunächst um etwa 10% zusammen, wird viskos u. geht dann plötzlich in ein weiches Gel über, das langsam erhärtet u. unter weiterer 15%ig. Schwindung. — Mit zunehmender Kondensation des Acroleins steigt die D. anfangs schnell, dann sehr langsam an. Die D. wurde nicht direkt bestimmt, sondern es wurde lediglich die relative Zunahme der D. durch Messung der Schwindung des Gels (Ausmessen einer Dimension) festgestellt. Messungen, 38 Stdn. nach B. des Gels begonnen, ergaben eine 2%ig. Zunahme der D. nach 100 Tagen. — In ähnlicher Weise nimmt mit zunehmender Kondensation des Acroleins der Widerstand, das Isolationsvermögen zu. Auf exakte Widerstandsmessungen in absol. Zahlen wurde verzichtet. Es wurden vergleichende Messungen ausgeführt, wobei als Vergleichssubstanz Amber (fossiles Harz) diente. Verglichen wurde die Entladungsdauer eines Elektroskops, das durch den zu untersuchenden Isolator hindurch ging u. sich in einem zylindr., metall. Kondensator befand. Die Messungen zeigten, daß das Isolationsvermögen zwar langsam, aber ziemlich regelmäßig u. äußerst lange ansteigt, um nach ein oder mehreren Jahren einen sehr hohen Wert zu erreichen, der dem des Ambers nahekommt. (Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 161—67. Coll. de France.) NITSCHKE.

Mona Adolf, *Physikalische Chemie der Globuline.* IV. *Die Wanderungsgeschwindigkeit der Globulinionen.* (III. vgl. Kolloidchem. Beihefte 18. 275; C. 1924. I. 2149.) Mit Hilfe des Überführungsapparates von LANDSTEINER u. PAULI wurden die absol. Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten von Globulinionen in neutraler, alkal. u. saurer Lsg. gemessen. Die erhaltenen Werte stimmen hinreichend überein mit den Wanderungsgeschwindigkeiten, die sich aus den Leitfähigkeitsmessungen u. den Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verd. ergeben. Außerdem genügen sie dem Ohmschen Gesetz, wenn in dessen Formel ausdruck bei bekannter Stromstärke u. bekanntem Spannungsabfall für den Widerstand die durch die gemessenen Ionenbeweglichkeiten ausgedrückte Leitfähigkeit eingesetzt wird. — Für das Globulinanion wird in neutraler Lsg. die mittlere Beweglichkeit zu 0,00048 cm/sec festgestellt; Verd. beeinflußt diesen Wert kaum; Laugenzusatz steigert ihn beträchtlich.

Die Werte der absoluten Wanderungsgeschwindigkeit des Kations bei unendlicher Verd. betragen für salz-, schwefel- u. phosphorsaures Globulinion durchschnittlich 0,00052 cm/sec, unter Zugrundelegung der Eiweißnormalität u. des Verh. der Phosphorsäure als einwertige Säure. Die unter den gleichen Voraussetzungen ermittelten Beweglichkeiten aus den Leitfähigkeitsdaten bestätigen diesen Wert. Die Beweglichkeiten der Kationen in neutraler Säureglobulinlg. werden durch Verd. nicht beeinflusst, die Globulinkationen von Globulinsulfatlgg. werden durch Zusatz von H₂SO₄ nicht erkennbar geändert, dagegen bewirkt Zusatz von HCl u. H₃PO₄ in den entsprechenden Lsgg. Verringerung der Kationenbeweglichkeit. — In qualitativen Überföhrungsverss. wurde gezeigt, daß in allen Globulinlgg. in denen molekular, d. h. nicht nur ionogen, Säure angelagert ist, das Säureanion mit zur Kathode wandert. In Systemen, die Säuren nur ionogen binden, wurde eine Mitführung von Säureanionen an die Kathode nicht festgestellt. (Kolloidchem. Beihefte 19. 363—80. Wien, Univ.) THIESSEN.

J. R. Katz und H. Mark, *Röntgenspektrographische Untersuchungen über das Wesen der Quellung bei einigen Substanzen, welche ein Debye-Scherrer-Diagramm geben.* (Physikal. Ztschr. 25. 431—35. — C. 1924. II. 442.) BEHRLE.

F. E. Bartell und E. J. Miller, *Adsorption durch aktivierte Zuckerkohle.* III. *Der Mechanismus der Adsorption.* (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 1106; C. 1923. III. 585.) Aus den Verss. der Vff. werden folgende Anschauungen über den Adsorptionsmechanismus bei aktiver Zuckerkohle entwickelt. Aktivierte Zuckerkohle besitzt ein Krystallgitter. Die in der Oberfläche desselben befindlichen Atome besitzen noch freie Restvalenzen, welche in wss. Lsg. H- bzw. OH-Ionen adsorbieren u. diese in einer mehr oder weniger regelmäßigen Anordnung festhalten. Dabei können die OH- bzw. H-Ionen durch andere Kationen oder Anionen ersetzt werden. Radikale mit KW-stoffgruppen können bei der Adsorption sowohl H' als auch OH' ersetzen. Je länger die KW-stoffkette ist, desto stärker ist die Adsorption. An der Grenzfläche Lösungsm.-Kohle sind die adsorbierten Moll. so orientiert, daß der stärker polare Teil in die Lsg., der weniger polare Teil zur Kohle zugewendet ist. Eine Verstärkung der Polarität bei organ. Säuren durch COOH-, OH-, CONH₂-Gruppen bewirkt in wss. Lsg. eine Verminderung der Adsorption. Bei der Adsorption von Farbstoffen geht der Mechanismus so vor sich, daß das positive Radikal in Verb. mit der Kohle steht. Bei Methyleneblau ersetzt das Farbstoffradikal das H-Ion, das Cl-Ion die OH-Gruppe. Doch ist die Adsorption des Cl' geringer als jene des Methyleneblauradikals, so daß die Lsg. dann stets sauer reagiert. Dagegen ersetzt in sauren Farbstoffen, wie Na-Pikrat, das Farbstoffradikal die OH-Gruppe, das Na' kann das H' nicht vertreten, so daß in diesem Fall die Lsg. alkal. reagiert. Die Orientierung der adsorbierten Moll. in der Oberfläche der Kohle ruft eine B. von elektr. Doppelschichten hervor, deren Potential von dem Grad der Adsorption des einen Ions u. von der Tendenz der Ionenpaare zur Dissoziation abhängt. Die Größe der Adsorption steht mit der Änderung der Oberflächenspannung an der Grenzfläche Fl.-Luft in Beziehung u. es scheint die Änderung der Oberflächenenergie an den Grenzflächen fest-fl. u. fl.-Luft im gleichen Sinne vor sich zu gehen. (Journ. Physical Chem. 28. 992—1000. Univ. of Michigan.) BECKER.

I. M. Kolthoff, *Die Elektrolytadsorption an Kohle.* Die benutzte Zuckerkohle wurde nach BARTELL u. MILLER (Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 1866; C. 1923. I. 4) aus Rohrzucker gewonnen u. hatte einen Aschegehalt zwischen 0,08—0,09%. 2 g der Kohle wurden mit 50 cem HCl von verschiedener Konz. geschüttelt. Im Filtrat wurden die [H'] u. [Cl'] bestimmt; außerdem wurde aus der elektr. Leitfähigkeit des Filtrats die damit korrespondierende Konz. der HCl berechnet. Kontrollverss. bestätigen, daß fast alle HCl adsorbiert wird u. eine verdrängende Adsorption nicht stattfindet. Aus den weiteren Verss. ergibt sich in Zusammen-

fassung, daß an reiner Kohle eine molekulare Adsorption von Elektrolyten auftritt. Neutralsalze unterstützen die Adsorbierbarkeit starker Elektrolyte. Capillarakt. Stoffe verhindern oder vermindern die Elektrolytadsorption an reiner Kohle. Eine „hydrolyt. Adsorption“ war an reiner Kohle nicht festzustellen. An unreiner Kohle findet gleichzeitig eine molekulare u. eine Ionenadsorption statt. Beide Erscheinungen sind gänzlich voneinander verschieden. Will man die Ionenadsorption für sich untersuchen, so muß durch Zusatz einer capillarakt. Substanz das Auftreten der molekularen Adsorption verhindert werden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 500—508. Utrecht, Univ.) K. WOLF.

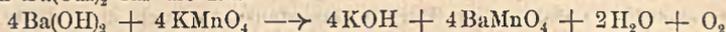
K. C. Sen, *Die Jodstärkereaktion*. Die Tatsache, daß Jodstärke im elektr. Felde eine größere Wanderungsgeschwindigkeit zur Anode zeigt, als reine Stärke, deutet darauf hin, daß bei ihrer B. Ionen adsorbiert werden, die die Stärkepartikeln negativ aufladen. Die Jodstärke verhält sich wie ein instabiles Jodid, indem Oxydationsmittel die blaue Farbe zum Verschwinden bringen; andererseits wird durch Zugabe von l. Jodiden in geringer Konz. die blaue Farbe erheblich vertieft; die gleiche Farbvertiefung tritt ein, wenn Elektrolyte (l. Bromide, CaCl_2 , KCl , ZnCl_2 , NaCl , NH_4Cl , BaCl_2) anwesend sind, die die Löslichkeit von J in W. erhöhen. Die blaue Farbe ist wahrscheinlich zurückzuführen auf Adsorption komplexer Jodionen (J_3'), worauf auch die Verss. von LOTTERMOSER u. OTT (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 84; C. 1924. I. 1491) deuten. — Bei Titrationen, bei denen Jodstärke als Indicator benutzt wird, tritt oft an Stelle der blauen Färbung eine rote auf, derselbe Farbumschlag tritt ein, wenn überschüssiges KJ oder KBr zur blauen Jodstärkelsg. gegeben wird. Die rote Farbe scheint herzurühren von einer Mischung der Stärke mit molekularem J. — Die erhöhte Leitfähigkeit der Jodstärkelsgg. läßt sich nach den Anschauungen von DHAR (Journ. Physical Chem. 28. 125; C. 1924. I. 1490) gut erklären. — Die Annahme der Konst. der Jodstärke als *Adsorptionsverb.* von Stärke + J_3' wird auch bestätigt durch das Verh. der Jodstärke beim Erwärmen u. bei Belichtung; in beiden Fällen verschwindet die blaue Farbe. Es ist anzunehmen, daß J_3' dissoziiert nach $\text{J}_3' = \text{J}_2 + \text{J}'$, etwas J wird zu HJ red., ferner kann die Rk. $3\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{HJ} + \text{HJO}_3$ eintreten; da in diesen Fällen das molekulare J verschwunden ist, kann auch in der Kälte eine Neubildung von J_3' nicht stattfinden, die Lsg. bleibt farblos. Daß durch Zugabe von Säure die Lsg. wieder blau wird, ist darauf zurückzuführen, daß Säuren den Verlauf der letzten Gleichung von rechts nach links stark beschleunigen, eine Rk., die sich auch darin zeigt, daß Zugabe von Säure oder KJ zur Jodstärkelsg. die blaue Farbe widerstandsfähiger gegen Erhitzen macht. (Chem. News 129. 194—96. Allahabad [Indien], Univ.)

HABERLAND.

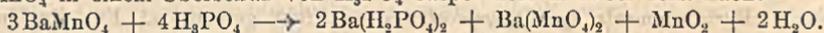
B. Anorganische Chemie.

H. I. Schlesinger und H. B. Siems, *Das Löslichkeitsprodukt von Bariummanganat und das Gleichgewicht zwischen Manganat- und Permanganationen*. Das Löslichkeitsprod. von BaMnO_4 wurde indirekt durch Messung der Gleichgewichtskonz. der Rk.: $\text{BaMnO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4$ bestimmt. Die Rk.-Gemische wurden hergestellt durch Schütteln von Lsgg. verschiedenen Gehaltes an K_2CO_3 u. KOH mit einem Überschuß von festem BaMnO_4 u. festem BaCO_3 . Theoret. wäre Zusatz von festem BaCO_3 überflüssig, aber prakt. wurden, wahrscheinlich wegen B. übersätt. Lsgg., ohne Zusatz von festem BaCO_3 keine richtigen Werte für die Gleichgewichtskonstante erhalten. KOH war notwendig zur Vermeidung von Zers. von BaMnO_4 u. Hydrolyse der Carbonate. Unter der Annahme, daß K_2MnO_4 u. K_2CO_3 zum gleichen Betrag in Lsgg., welche beide Salze enthalten, ionisiert sind, wird für das Löslichkeitsprod. von BaMnO_4 der Wert $2,46 \times 10^{-10}$ berechnet,

wobei für das Löslichkeitsprod. von BaCO_3 $8,1 \times 10^{-10}$ in Rechnung gesetzt ist. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß der Wert des Löslichkeitsprod. über ein weites Konz.-Gebiet sowohl von BaMnO_4 u. K_2CO_3 als auch von KOH konstant bleibt, auch ein Ersatz der K-Verbb. durch Na-Verbb. ist ohne Einfluß. — Zur Darst. von BaMnO_4 wird eine sd., gesätt. Lsg. von Ba(OH)_2 möglichst unter Vermeidung der Einw. von CO_2 filtriert, zu der sd. Lsg. werden in kurzen Intervallen kleine Mengen einer gesätt. KMnO_4 -Lsg. gegeben u. die Lsg. 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die zugesetzte KMnO_4 -Menge soll so groß sein, daß ein geringer Überschuß an Ba(OH)_2 für die Rk.:

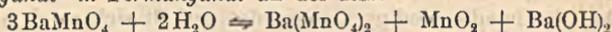


vorhanden ist. Das blau-schwarze BaMnO_4 setzt sich ab u. wird mit Leitfähigkeitswasser gewaschen. Möglichst viel W. wird durch Dekantieren entfernt, der Rest durch Dest. unter vermindertem Druck. Der feste Rückstand wird bei 110° getrocknet, dann über P_2O_5 u. schließlich über KOH aufgehoben. Zur Analyse wurde BaMnO_4 in einem Überschuß von H_3PO_4 suspendiert u. dabei zers. nach:



Zu dem Gemisch von MnO_2 -Suspension u. $\text{Ba(MnO}_4)_2$ -Lsg. wurde ein abgemessener Überschuß ca. 0,1-n. Lsg. von Ferrophosphat gegeben, womit sowohl MnO_2 als auch $\text{Ba(MnO}_4)_2$ reagieren, der Überschuß wird mit KMnO_4 zurücktitriert. Aus einer Titration der durch Filtration von MnO_2 befreiten $\text{Ba(MnO}_4)_2$ -Lsg. ist zu sehen, wie stark das Manganat durch MnO_2 verunreinigt war.

Ein App. zur Best. sehr kleiner OH-Ionenkonz. in Ggw. von Permanganat nach der Leitfähigkeitsmethode wird beschrieben. Ferner wird das Gleichgewicht zwischen Manganat- u. Permanganat an der Rk.:



bei 25° untersucht. Der Wert der Gleichgewichtskonstanten:

$$K = [\text{MnO}_4^-]^2[\text{OH}^-]^4 / [\text{MnO}_4^{2-}]^3$$

ergab sich zu 16 ± 7 . (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1965—78. Chicago [Ill.], Univ.)

JOSEPHY.

Jakob Meisenheimer, Über Komplexverbindungen des Chroms und Kobalts mit aliphatischen und aromatischen Aminen. (IV. Mitteilung zur Stereochemie des gesättigten dreiwertigen Stickstoffs.) (III. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1353; C. 1923. III. 387.) Ebenso wie man das Metallatom in anorgan. Komplexverbb. als Zentralatom auffaßt, kann man in den Hydraten eines der O-Atome der Wassermolekel, in den Amminen ein N-Atom als Zentralatom betrachten. Bei dieser Auffassung sind die Ammoniak-N-Atome in den Amminen koordinativ vierwertig. 3 Koordinationsstellen des N-Atoms sind durch H-Atome bzw. Alkylreste ersetzt, die vierte Koordinationsstelle ist in den Komplexverbb. mit einem koordinativ einwertigen u. positiv geladenen komplexen Metallrest besetzt. Bei koordinativ vierwertigem N ordnen sich, wie die Spaltbarkeit asymmetr. substituierter quartärer Ammoniumsalze in 2 enantiomorphe Formen gelehrt hat, die 4 mit dem N verbundenen positiven Radikale tetraedr. an. Daher mußten auch komplexe Metallamine u. schon sekundäre Amine solche Stereoisomere geben. Die zur experimentellen Prüfung dieser Frage in Betracht kommenden Komplexe mußten beständige sein u. saure oder bas. Eigenschaften haben, um nach Paarung mit opt.-akt. Verbb. Spaltung zu ermöglichen. Beim Versuch, in den *Dioxalodiaquochromiaten*, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Me}$, den Ersatz von einem oder zwei Aquomolekeln durch organ. Amine zu bewerkstelligen, gelang nur die Einführung des für die Spaltverrs. nicht in Betracht kommenden *Pyridins* u. des *Diäthylendiamins*. Die Salze des letzteren sind schwierig darstellbar, unbeständig u. wenig zur Krystallisation geneigt. Geeigneter war der *Dichlorodiäthylendiaminokobaltkomplex*, $[\text{Coen}_2\text{Cl}_2]$. An Stelle von einem Cl traten leicht primäre Amine, jedoch kein einfaches sekundäres Amin.

Durch Einw. von *Sarkosin* auf *Dichlordiäthylendiaminkobaltchlorid* wurden schließlich Verbb. erhalten, die eine experimentelle Bestätigung der erwarteten Stereoisomerie darstellten.

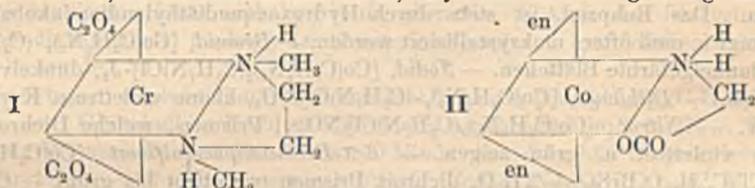
I. *Dioxalopyridochromiate*: (Mitarbeitet von L. Angermann u. H. Holsten). Ausgehend von den *Dioxalodiaquochromiaten*, deren Konst. wir WERNER (vgl. LIEBIGS Ann. 406. 263; C. 1914. II. 1427) verdanken, wurden das *cis*- u. *trans*-*Pyridiniumsalz* neu dargestellt, wovon letzteres leicht in ersteres übergeht. Die Aufklärung der Konst. durch Spaltung der *cis*-Salze in zwei opt.-akt. Komponenten mißlang. Durch Einw. von Pyridin auf die Pyridiniumdiaquosalze werden 1 oder 2 H₂O-Moll. gegen Pyridin ausgetauscht; auch eine dritte Koordinationsstelle (Nebenvalenzbindung an einem Oxalsäurerest) kann durch Pyridin ersetzt werden. Beim Schütteln des *trans*-Pyridiniumdioxalodiaquochromats mit gleichen Teilen W. u. Pyridin entsteht in würfeligen Krystallen [Cr(C₂O₄)₂H₂OPY]*H*-Py, vermutlich die *trans*-Form, während mit wenig W. u. viel Pyridin das *cis*-Salz(?) gebildet wird. Durch Kochen der Diaquosalze mit Pyridin werden das K-Salz u. Pyridiniumsalz der *Dipyridochromiate* direkt gewonnen. Für die Unterscheidung von *cis*- u. *trans*-Form ließen sich keine festen Beweise erbringen. Vff. neigen zur Annahme von *trans*-Salzen. Die Alkali- u. Erdalkalisalze lassen sich unverändert aufbewahren; in wss. Lsg. sind sie zers., indem Pyridin wieder aus dem Komplex tritt. Von den *Tripyridoverbb.* wurde das Na-Salz als das beständigste dieser Reihen dargestellt. Die Dipyridosalze gehen zum Teil schon beim Lösen in W. in die Trireihe über. Kühlt man die 10%₁₀ig. Lsg. des Tripyridonatriumsalzes mit 1 Mol HCl in Eis, so bildet sich reichlich das Pyridiniumsalz der Dipyridoreihe. Hiernach liegt es nahe, für letztere Verb. die Formel [Cr(C₂O₄)₂Py₃]H anzunehmen. Das Natriumdioxalodipyridochromiat verhält sich zu dem „Pyridiniumsalz“ wie ein Salz zur freien Säure. Da andere Momente wieder für die Pyridiniumsalzformel sprechen, konnte keine Entscheidung getroffen werden. — Die Einführung von sekundärem Amin in den Diaquo- oder Dipyridokomplex scheiterte. Leicht tritt jedoch Anilin u. auch Cinchonin in den Komplex ein. Für die Zwecke der Unterss. waren sie jedoch wegen ihrer Löslichkeit nicht geeignet.

Versuche: *Pyridiniumdioxalodiaquochromiate*, [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂]H·Py, das *trans*-Salz entsteht aus dem *trans* Na-Salz durch 4—6std. Schütteln mit HNO₃ u. Pyridin. Abscheidung durch A. als blaurotes Salz, wl. in k. W., ll. in h. W. als *cis*-Salz mit schwachem Dichroismus. Mit NH₃ braune Färbung, daher im festen Salz die *trans*-Form. Aus der Mutterlauge des *trans*-Salzes kann das *cis*-Salz in hellgrauvioletten Blättchen oder Nadelchen gewonnen werden. Zwischen den Salzen der *trans*- u. *cis*-Reihe bestehen zahlreiche Übergänge. — *Pyridiniumdioxalomonopyridochromiate*, [Cr(C₂O₄)₂(H₂O)Py]H·Py; aus dem *trans*-Pyridiniumdiaquosalz wird durch 4std. Schütteln mit Pyridin u. W. im gleichen Verhältnis das *trans*-Salz(?) mit starkem Dichroismus erhalten (trockenes Salz rotviolett, kleine Krystalle blaßblau). Beim Liegen an der Luft verwittert es. Im Vakuum bei 80° gibt es 1 Mol Pyridin ab, behält aber seine Farbe bei; wl. in k. W., ll. in h. W. mit saurer Rk. u. rotvioletter Farbe. Das *cis*-Salz(?) ist ein nur blaß rosaviolettes Pulver mit ähnlichen Eigenschaften, aber luftbeständig. — *Dioxalodipyridochromiate*, *K-Salz*: Cr(C₂O₄)₂Py₂]K + 3H₂O u. + 2H₂O, aus dem Diaquokaliumsalz durch Kochen mit Pyridin am Rückflußkühler während 3—4 Stdn. Reinigung aus h. W. von 70°, hellrosa Nadelchen. Das Salz mit weniger W. kristallisiert in kleinen Oktaedern. Beide Salze sind in h. W. ll. mit tieferer Farbe (Zers.), durch Kochen mit W. vollständige Zers. — *Pyridiniumsalz*, [Cr(C₂O₄)₂Py₂]H·Py + 2½ H₂O, rosafarbige Nadeln aus h. W.; unl. in Pyridin. — *Na-Salz*, [Cr(C₂O₄)₂Py₂]Na + H₂O, nicht verwitternde rosa Nadeln oder Prismen. — *Ba-Salz*, [Cr(C₂O₄)₂Py₂]Ba + 6H₂O, leuchtend rote Krystalle, wl. in W. — *Ca-Salz*, [Cr(C₂O₄)₂Py₂]Ca + 6H₂O,

rote Nadeln. — Die Sr-, Zn-, Hg-, Pb- u. Ag-Salze sind wl., rosa gefärbte Pulver. — *Cinchoninsalz*, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N})_2]\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_8$, rosafarbige Nadeln. — *Strychninsalz*, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N})_2]\text{H} \cdot \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$, hellrosa Blättchen, unl. in W., ll. in verd. Mineralsäuren. — *Dioxalotripyridochromiate, Na-Salz*; $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Py}_3]\text{Na}$, Darst. durch Kochen von im Vakuum bei 80° getrocknetem Natriumdioxalodiaquoehromiat mit Pyridin (2–3 Std.); Reinigung aus h. W. von 70° , rosa Würfel. Auch ein Hydrat konnte isoliert werden.

II. Dioxalodimethyläthylendiaminechromiate. In dem Dioxalochromkomplex konnten einfache sekundäre Amine bis jetzt nicht eingeführt werden, hingegen lassen sich in den Dioxalodiaquosalzen die Wassermolekeln durch das diskundäre *N,N'*-Dimethyläthylendiamin(*dimen*) (I) ersetzen. Zu ihrer Darst. geht man von den Diaquo- oder Dipyridosalzen aus. Zur Isolierung dient das KJ-Doppelsalz. Die Theorie erforderte 6 opt.-akt. u. 3 Racemformen. Doch scheiterten die Vers., diese zu bestätigen.

Versuche: *KJ-Additionsverb. des K-Salzes*, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \textit{dimen}]\text{K} + \text{KJ} + 2\text{H}_2\text{O}$; die Lsg. von *cis*-Kaliumdioxalodiaquoehromiat in W. wird mit 5 cem Dimethyläthylendiamin 15 Min. auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten wird filtriert u. mit 10 g gepulvertem KJ versetzt. Es beginnt Krystallisation von dunkelroten Tafeln; ll. in h. W.; Reinigung sehr verlustreich. — *KNO₃-Additionsprod. des K-Salzes*, in W. ll. dunkelrote Blättchen oder Prismen. — *Ag-Salz*, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \textit{dimen}]\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$, blaurote Tafeln, in W. unl. — *Strychninsalz*, $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)]\text{H} \cdot \text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$, blaurosa Nadeln, in W. beim Erwärmen ll., Krystallauscheidung wenig einheitlich.



III. Chloroammindiäthylendiaminkobaltisalze. (Mitarbeit von E. Kiderlen). Die *trans*-Dichloroäthylendiaminkobaltisalze reagieren bereits in k. wss. Lsg. mit primären aliph. u. arom. Aminen unter Einlagerung in den Komplex, wofür ein Cl nach außen tritt. Der Ersatz des zweiten Cl im Komplex ließ sich nicht verwirklichen. Beim Erwärmen tritt tiefgreifende Zers. des Komplexes unter B. von Triäthylendiaminkobaltichlorid ein. Durch doppelte Umsetzung in wss. Lsg. läßt sich das *Chloroanilindiäthylendiaminkobaltichlorid* leicht umsetzen in andere Salze, wie Bromid, Jodid, Dithionat, Nitrat u. Chloridnitrat. Die Salze sind weniger beständig als die Chlorammin- u. die Diaminkobaltisalze. *p*-Toluidin lagert sich noch leichter als Anilin in das *trans*-Chlorid ein. *Chloro-p-toluidindiäthylendiaminchlorid* ist in W. weniger l. als die Anilinverb. u. noch mehr zers. Die Neigung zur Einlagerung wächst bei primären Aminen mit steigender Basizität, aliph. rascher als die arom. Amine. *Äthylamin* reagiert am raschesten; es folgen *Allylamin*, *Benzylamin*. — Sekundäre Amine bilden mit dem *trans*-Chlorid keine Einlagerungsverbb. Es wird zum Teil in die *cis*-Form umgelagert; ferner entstehen Hydroxo- u. Hydroxoquosalze oder Zers.-Prodd. Mit Diäthylamin erhält man *trans-Hydroxo-chlorodiäthylendiaminchlorid*, welches leicht veränderlich ist u. sich nicht umkrystallisieren läßt. Methylbenzylamin reagiert ebenso, aber langsamer. *N,N'*-Dimethyläthylendiamin führt nur zum Triäthylendiaminkobaltichlorid. Die Rk. mit Monomethylanilin konnte nicht restlos aufgeklärt werden.

Versuche: *Chloroanilindiäthylendiaminkobaltisalze*: *Chlorid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_7\text{N})\text{Cl}] \cdot \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, Darst. durch Zusatz von 1 Mol. Anilin zu dem in W. aufgeschlämmten *1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid*. Nach 2–3 Stdn. beginnt

die Krystallabscheidung. Reinigung mit A. u. Ä., Umkrystallisieren mit h. W. von 70° u. Aufnehmen des Rückstandes in 23%ig. HCl von 80—90°. Beim Vermischen beider Lsgg. krystallisiert das rotviolette Chlorid in sechsseitigen Prismen, unl. in A., wl. in verd. HCl, ll. in W. u. konz. HCl. Beim Kochen mit W. Zers., auch schon mit verd. NaOH in der Kälte. — *Bromid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})\text{Cl}]\text{Br}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, rotviolette Prismen, wl. in W. u. in verd. HBr. — *Jodid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})\text{Cl}]\text{J}_2$, rotbraune Prismen von noch geringerer Löslichkeit. — *Chloridithionat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_7\text{N})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{O}_6)$, lange prismat. Spieße. — *Nitrat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})\text{Cl}] \cdot (\text{NO}_3)_2$, derbe dunkelrote Krystalle, ll. in W. u. in konz. HNO_3 . — *Chloridnitrat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_7\text{N})\text{Cl}](\text{NO}_3)$, violettrosa Nadeln. — *d-π-Bromcamphersulfonat*, halbfeste, braunviolette Aggregate ohne krystallin. Struktur. — *Chloro-p-toluidindiäthylendiaminkobaltisalze*: *Chlorid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, Darst. wie bei der Anilinverb., prächtig schillernde braunrote Blättchen u. Tafeln (ohne Krystallwasser); Löslichkeit halb so groß wie bei der Anilinverb., in verd. HCl vollkommen unl. Zers. wss. Lsgg. schon bei 60°. Mit der *cis*-Verb. geht die obige Rk. viel langsamer. — *Bromid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\text{Cl}]\text{Br}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, braunrote Blätter, wl. in W. — *Jodid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\text{Cl}]\text{J}_2$, rotbraune Prismen, wl. in k. W., bei 35° in wss. Lsg. Zers. *Dithionat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\text{Cl}]\text{S}_2\text{O}_6$, braunrosa wl. Nadeln. — *Chloridnitrat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\text{Cl}]\text{Cl}(\text{NO}_3)$, violettrote Prismen. — *d-π-Bromcamphersulfonat*, undeutlich krystallin. M., leicht zers. — *Chloroallylamindiäthylendiaminkobaltisalze*: *Chlorid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{N})\text{Cl}] \cdot \text{Cl}_2$, die Einlagerung von Allylamin geht in wenigen Min. vor sich. Es krystallisieren sofort rhomb. violettrote Blättchen. Das Rohprod. ist stets durch Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltisalz verunreinigt u. muß öfters umkrystallisiert werden. — *Bromid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{N})\text{Cl}]\text{Br}_2$, dunkelgefärbte Blättchen. — *Jodid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{N})\text{Cl}] \cdot \text{J}_2$, dunkelviolettrote Tafeln. — *Dithionat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{N})\text{Cl}]\text{S}_2\text{O}_6$, kleine violettrosa Krystalle, wl. in W. — *Nitrat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{N})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$, Prismen, welche Dichroismus zwischen violettrot u. grün zeigen. — *d-π-Bromcamphersulfonat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{N})\text{Cl}](\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{BrS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, dichroit. Prismen (violettrot bis grün). — *Chlorobenzylamindiäthylendiaminkobaltisalze*: *Chlorid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, violettrosa gefärbte, flache Nadeln. Umkrystallisieren aus h. HCl. Löslichkeit in W. wie beim Anilinsalz, in konz. HCl ll. Die wss. Lsg. ist unbeständig. Alkoh. Lsgg. können ohne Zers. zum Sieden erhitzt werden. Aus A. krystallisiert das Chlorid ohne Krystallwasser. Aus dem *cis*-Chlorid wird nur *trans*-Hydroxoaquochlorid erhalten. — *Bromid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\text{Cl}]\text{Br}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, lilafarbige Krystalle, wl. in W. — *Jodid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\text{Cl}]\text{J}_2$, braunrote Tafeln, wl. in W. — *Chloridithionat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\text{Cl}]_2\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{O}_6)$, himbeerrote Nadelchen. — *Nitrat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot (\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\text{Cl}] \cdot (\text{NO}_3)_2$, rosa Blättchen, wl. in W. — *d-π-Bromcamphersulfonat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})\text{Cl}] \cdot (\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{BrS})_2$, (*trans*), *l-cis*-Salz mit 1 H_2O , rote Nadeln. — *Chloroäthylamindiäthylendiaminkobaltisalze*: $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_7\text{N})\text{Cl}] \cdot \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, Rk. verläuft unter Erwärmung, rubinrote rhomb. Tafeln, in wss. Lsg. beim Kochen beständig; verd. KOH treibt Äthylamin erst beim Erwärmen aus. Bei Abgabe des Krystallwassers geht die Farbe in Ziegelrot über. — *Jodid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_7\text{N})\text{Cl}] \cdot \text{J}_2$, wl. in W. — *Einw. sekundärer aliph. Amine auf Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid*: Mit *Diäthylamin* entsteht *Chlorohydroxodiäthylendiaminkobaltichlorid* (*trans*-Form); bei 80° im Vakuum Abgabe des Krystallwassers u. Verschiebung des Cl in die äußere Sphäre, B. von *Hydroxoaquochlorid*. — Beim Lösen von Chlorohydroxochlorid in wenig 15%ig. HCl scheidet sich auf Zusatz von A. u. Ä. ein Öl ab, das zu Nadeln erstarrt. Hauptprod. ist: *Chloroaquodiäthylendiaminkobaltichlorid*. — Mit *Methylbenzylamin* bildet sich der taubengraue Nd. von Chlorhydroxochlorid bei gewöhnlicher Temp.; bei 50° entsteht Hydroxoaquochlorid. — Durch Einw. von *N,N'*-Dimethyläthylendiamin bildet sich,

ohne daß dieses in den Komplex eintrat, das gewöhnliche Triäthylendiaminkobaltchlorid. — Die *Einw. von sekundären aromat. Aminen (Monomethylanilin)* liefert keine einheitlichen Prodd.

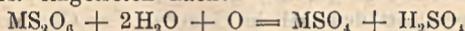
IV. Glykokoll u. Sarkosindiäthylendiaminkobaltisalze. (Mitbearbeitet von L. Angermann u. H. Holsten.) Aus Glykokoll u. Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid erhält man Glykokolldiäthylendiaminkobaltchlorid. Besser noch kristallisiert das *d-π-Bromcamphersulfonat*. Dieser Komplex (II) enthält ein asymmetr. Co-Atom; die Spaltung gelang daher hier ohne große Schwierigkeiten. Die *l*-Komponente des Bromcamphersulfonats ist viel wl. als die *d*-Komponente u. kann leicht rein erhalten werden. — Auch Sarkosin läßt sich in den Diäthylendiaminkobaltkomplex einführen. Der Ersatz der beiden Cl-Atome in Ggw. von Soda mit Sarkosin analog wie bei Glykokoll durchgeführt, gibt quantitativ Carbonatodiäthylendiaminkobaltchlorid. Sarkosin tritt demnach im Gegensatz zu Glykokoll schwerer als der Carbonatorest, in den Komplex ein. Man muß hier die Soda durch NaOH ersetzen. Ein Teil des Ausgangsmaterials wird hierdurch zers.; das Hauptprod. ist aber das erstrebte Sarkosindiäthylendiaminkobaltchlorid. Diese Verb. enthält neben dem asymmetr. Co-Atom noch ein asymmetr. N-Atom. Die vier Koordinationsstellen des N-Atoms im Sarkosinrest sind mit vier verschiedenen Resten besetzt. Das gut kristallisierende *d-π-Bromcamphersulfonat* läßt sich leicht in zwei Komponenten zerlegen unter Benutzung von 65%ig. A. als Lösungsmittel zur Trennung. Aus der Spaltbarkeit der Sarkosindiäthylendiaminkobaltisalze in mehr als zwei opt.-aktive Isomere geht hervor, daß der Komplex neben dem asymmetr. Co-Atom noch ein zweites asymmetr. Atom enthalten muß, eben das N-Atom des Sarkosins. Dies erhärtet die Annahme, die bzgl. der Konst. der komplexen Ammoniaksalze einleitend gemacht wurde.

Versuche: Glykokolldiäthylendiaminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})]\text{Cl}_2 + 1\text{H}_2\text{O}$, aus Glykokoll u. Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid in Ggw. von Soda in wenig W. nach kurzem Erwärmen (20 Min.). Aus A. schön ausgebildete, ziegelrote Krystalle. — *d-π-Bromcamphersulfonat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})](\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{BrS})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$, rote Prismen. — *l-Glykokolldiäthylendiaminkobaltjodid*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})]\text{J}_2$, ziegelrote Nadeln. — *l-Dithionat*, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})]\text{S}_2\text{O}_3$, gelbrote Nadeln, aus h. W. — Sarkosindiäthylendiaminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{N})]\text{Cl}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Darst. aus Sarkosin u. Dichloridiäthylendiaminkobaltchlorid in 30 cem W. bei Ggw. von NaOH u. Erwärmen (15 Min.) auf dem Wasserbad. Reinigung mit absol. A., erdbeerröte Blättchen. — Jodid, rote Nadeln. — *i-Dithionat*, rote Prismen aus h. W. — *d-Bromcamphersulfonate*, derbe rote Prismen aus A. u. W. Von diesem partiell racem. Salz, dem reinen $[\text{Co} - , \text{N} \pm]$ -Sarkosindiäthylendiaminkobalti-*d-bromcamphersulfonat* wurden das Heptahydrat u. Alkoholhydrat gewonnen. Durch entsprechendes Umkristallisieren aus h. W. oder verd. A. wurde die Spaltung in die verschiedenen opt.-akt. Isomeren durchgeführt. (LIEBIGS Ann. 438. 217—78. Greifswald u. Tübingen, Univv.) HORST.

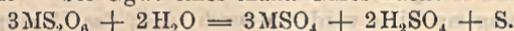
Wilhelm Jander, Über Darstellung von reinem Uran. Die Verss. wurden mit Uranoxyd ausgeführt, das wegen seiner feineren Verteilung besser als das Oktoxyd geeignet erschien. Als Red.-Mittel diente im Vakuum dest. Ca. Die Vorverss. wurden in einer gußeisernen Bombe vorgenommen, doch erwiesen sich hierbei die Ausbeuten als sehr schlecht. Bei Benutzung eines einfachen Eisentiegels, der nach dem Einfüllen zugeschweißt, in Kohlepulver gehüllt, auf 950—1250° (40 Min.) erhitzt wurde, erhält man ein Präparat, dessen Eisenverunreinigungen nicht durch den Magneten zu entfernen waren. Ca im Schmelzfluß löst vermutlich Fe aus der Tiegelwandung heraus, wodurch unmagnet. Legierungen gebildet werden. Die Zus. des Metalls entsprach etwa 97,2% U, 2,5% Fe u. 0,3% O₂ bei einer Ausbeute von 66%. Wird der Eisentiegel innen mit CaO verkleidet, durch dessen

Schicht die B. der U-Fe-Legierung verhütet wird, so erhält man ein Uranmetall mit höchstens 0,09% O₂. Die bedeutend geringere Ausbeute von nur 27% ist erklärlich durch den Umstand, daß viel Ca als Red.-Mittel durch Eindringen in die Kalkschicht verloren geht u. daß die Möglichkeit, die Mischung durch Zusammendrücken in innigere Berührung zu bringen, bei Verwendung dieser Tiegel wegfällt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 321—29. Breslau, Techn. Hochsch.) HORST.

Jacob Cornog und **W. E. Henderson**, *Die thermische Zersetzung von Natrium-, Barium- und Cadmium-Dithionaten in wässriger Lösung*. Bei Unten. der therm. Zers. der Dithionate von Na, Ba u. Cd stellen Vf. fest, daß neutrale 1-n. Lsgg. der Salze selbst nach tagelangem Kochen am Rückflußkühler kaum zers. waren. Beim Erhitzen 1-n. Lsgg. in geschlossenen Röhren auf 150—180° ist nach 6—8 Stdn. fast vollständige Zers. eingetreten nach:



bei Ggw. von Luft — bei Ggw. eines inakt. Gases nach:



Wenn die Lsgg. noch nicht vollständig zers. sind, sind auch noch kleine Mengen Sulfit u. im Falle des Cd noch Sulfid vorhanden. Größere Konz. u. niedrige Drucke begünstigen die Zers. Zusatz von SO₂ beschleunigt die Zers. während Zusatz anderer Zersetzungsprodd. ohne Einfluß ist. Vf. nehmen an, daß sich primär Sulfat u. SO₂ bilden, u. daß die übrigen Endprodd. durch sekundäre Einww. der Primärprodd. entstehen z. B. $3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$. (Journ. Amer. Chem. Soc. 46. 1978—80. Iowa [Ia.], Univ.) JOSEPHY.

D. Organische Chemie.

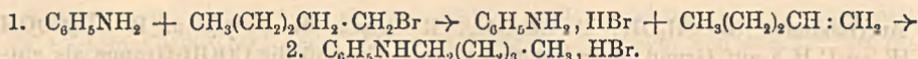
G. Vavon, *Sterische Hinderung und katalytische Hydrierung*. Nach kurzer histor. Übersicht über die auf ster. Hinderung zurückzuführenden experimentellen Tatsachen bespricht Vf. auf Grund gemeinsam mit seinen Schülern erhaltener Ergebnisse den Einfluß ster. Hinderung bei der Hydrierung von Äthylen-KW-stoffen, Zimtsäuren u. Terpenen. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 35. 505—17. Nancy.) HABERLAND.

D. R. Boyd, *Optische Aktivität und Polaritätstheorien*. Mit Bezug auf die Veröffentlichung von RULE (S. 641) bemerkt Vf., daß der darin gebrauchte Ausdruck „Polarität“ nicht ganz klar ist; es ist ersichtlich, daß diese Bezeichnung eine andere Bedeutung hat, als sie bisher für die „induzierte wechselnde Polarität“ u. die „allgemeine Polarität“ einer Gruppe üblich gewesen ist. Vf. kommt zu diesem Schlusse auf Grund der Nachprüfung der von RULE gegebenen Tabellen. Nach den Darlegungen RULES scheint es, als ob der induzierte polare Einfluß der Gruppen gemeint wäre. Die von ihm aufgestellte Reihenfolge der Substituenten Cl, OH, CH₃, H, COOH, CN, NO₂ u. die Behauptung, daß diese Reihenfolge sich auch ableiten läßt auf Grund des Einflusses, den die verschiedenen Gruppen auf die Dissoziationskonstanten substituierter Essig- oder Benzoesäuren ausüben, entspricht nicht den Tatsachen, denn gerade die Wrkg. substituierender Gruppen auf die Stärke einer Säure läßt sich ausdrücken durch die Reihenfolge NO₂, Cl, OH, H, CH₃, NH₂, worin (nach FLÜRSCHHEIM) die „allgemeine polare Wrkg.“ deutlich hervortritt, während bei „induzierter Polarität“ die Reihenfolge sein müßte: NO₂, CN, H, CH₃, Cl, OH; in diesem Falle würde die Änderung der Stärke der substituierten Säuren nicht der gegebenen Reihenfolge der Substituenten entsprechen. Die letztgenannte Reihe soll sich nach RULE auch aus den DEE. von Verbb. des Typs C₆H₅X oder C₆H₅X ableiten lassen. Nach den von RULE selbst gegebenen Tabellen ergibt sich der Einfluß der Gruppen auf die DE. jedoch in der Reihenfolge NO₂ > CN > Cl > CH₃ > H. — Weiterhin hat RULE an den Derivv. des linksdrehenden

Amylalkohols ($R \cdot CH_2OH$, $R \cdot CH_2NH_2$, $R \cdot CH_2Cl$, $R \cdot COOH$ u. $R \cdot CH_2COOH$ [$R = C_4H_9$]) auf Grund ihrer Rotation festgestellt, daß die $COOH$ -Gruppe als einzige positive Gruppe an einem Ende, die stark negative OH -Gruppe am entgegengesetzten Ende steht. Vf. weist demgegenüber nach, daß bei Annahme induzierter Polarität in allen genannten Derivv., mit Ausnahme des letzten, R an C^+ gebunden ist. In $RCH_2 \cdot \overset{+}{C}OOH$ ist R an C^- gebunden; wenn wirklich eine Beziehung zwischen $[M]_D$ einer Verb. u. der induzierten polaren Wrkg. einer substituierenden Gruppe bestehen würde, müßte in diesem letzten Falle die Drehungsrichtung mit Bezug auf $RCOOH$ entgegengesetzt sein, was jedoch nicht der Fall ist. — Beziehungen zwischen allgemeiner polarer Wrkg. u. der Größe der Rotation lassen sich ebenfalls nicht feststellen. (Chemistry and Ind. 43. 851—52. Southampton, Univ. Coll.) HABERLAND.

Pastureau und H. Bernard, *Über Trimethyläthylglycerin*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 1400; C. 1924. I. 158.) *Trimethyläthylchlorhydrin*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CHCl \cdot C(CH_3)(C_2H_5)(OH)$. Aus Mesityloxydchlorhydrin u. C_2H_5MgBr . Die Fraktion 105—110° (5 mm) kristallisiert nur teilweise. F. 35—37° (korr.). Wegen des tiefen F. vielleicht ein Gemisch der beiden Isomeren (2a. C-Atome!). — Der fl. Anteil mit höherem Cl-Gehalt enthält wahrscheinlich ein Dehydratationsprod. — *Trimethyläthylglycerin*, $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(C_2H_5)(OH)$. Aus dem Chlorhydrin mit sd. K_2CO_3 -Lsg. (1 Stde.). Nadeln, F. ca. 75° (korr.) (Gemisch der Isomeren?), sonst dem Tetramethylglycerin sehr ähnlich. — Die Verb. wurde auch nach der anderen Methode der Vf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 327; C. 1923. III. 1394) darzustellen versucht. *Dimethylhexenol*, $(CH_3)_2C : CH \cdot C(CH_3)(C_2H_5)(OH)$. Aus Mesityloxyd u. C_2H_5MgBr . Ausbeute 27%. Kp. 45—47°, Mol.-Refr. 40,064 (ber. 40,052). Nimmt zwar lebhaft JOH auf, aber das Jodhydrin zers. sich in dem Maße, wie es sich bildet, unter Abspaltung von HJ , so daß die Darst. des Glycerinderiv. nicht gelang. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 181—84.) LINDENBAUM.

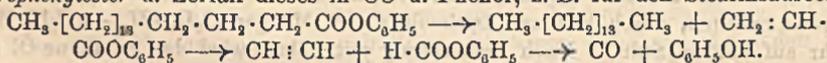
L. G. Radcliffe und B. Grindley, *Über n-Amylanilin*. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen $C_6H_5NH_2$ u. $n-C_5H_{11}Br$ auf dem Wasserbad (Rückfluß) wurden erhalten $C_6H_5NH_2$, HBr , *n-Amylanilinhydrobromid*, ein braunes Öl u. *n-Amylen*; die B. dieser letzten Verb. erfolgt nach Gleichung 1. Ob diese Rk. eine Nebenrk. ist, oder ob die Reaktionsprodd. nach 2. zu *n-Amylanilinhydrobromid* sich vereinigen, ist nicht zu entscheiden. Bessere Ausbeuten als nach dem eben angegebenen Verf. werden erhalten, durch Erhitzen äquimolekularer Mengen $C_6H_5NH_2 + C_5H_{11}Br$ im Rohr auf 190° (6 Stdn.). Nach Behandlung mit Alkali wird das erhaltene Öl nach den Angaben von REILLY u. HICKINGBOTTOM (Journ. Chem. Soc. London 111. 1026; C. 1918. II. 182) in Phenyl-*n*-amylnitrosamin übergeführt u. dieses durch Red. mittels Zn-Staub u. Eg. in *n-Amylanilin* verwandelt; weitere Reinigung durch fraktionierte Dest.; farblos bis schwach gelbliches Öl, bei längerem Stehen rubinrot werdend, Kp. 260—262°, wenig flüchtig mit Wasserdampf; mit konz. HCl entsteht ein kristallin. Chlorhydrat, das bei Behandlung mit W. dissoziiert unter B. einer milchigen Suspension; es gelang nicht, die Verb. zu acetylieren oder zu benzoylieren. Daß die Seitenkette *n*. Struktur hatte, wurde nachgewiesen durch Spaltung mittels $HJ + NH_3J$ (nach HERZIG u. MEYER, Monatshefte f. Chemie 15. 613 [1894]), wobei außer $C_6H_5NH_2$ auch *n-C_5H_{11}J* erhalten wurde. — *Phenyl-n-amylnitrosamin*, grün-gelbes Öl, unl. in W., verd. Säuren u. Alkalien, l. in organ. Mitteln, mit Wasserdampf schwer flüchtig, bei ca. 100° Zers., wird durch alkoh. HCl übergeführt in *p-Nitroso-n-amylanilin*. — Erhitzen von $C_6H_5NH_2$ mit $C_5H_{11}Cl$ auf 180—190° (4 Stdn.) gab ebenfalls *n-Amylanilin* u. ein gelbes Öl. Wurde die Rk. 2 Stdn. bei 190—200° durchgeführt, so entstand *Di-n-amylanilin*, braunes Öl, Kp. 280—285°.



Die Darst. von *n-Butylanilin*, Kp. 241—243°, Reinigung wie vorher beschrieben, kann analog erfolgen. Erhitzen im Rohr gibt auch in diesem Falle bessere Ausbeuten. *Di-n-butylanilin* kann dargestellt werden aus vorigem durch Kochen mit $n-C_5H_{11}Br$, Ausbeute nur mäßig. (Journ. Soc. Dyers Colourists 40. 290—92. Manchester, Univ.)

HABERLAND.

Siegfried Skrap und **Franz Nieten**, *Überhitzung einheitlicher organischer Verbindungen. I. Einige Arylparaffine und Fettsäureester*. Um einen Einblick in die Vorgänge zu gewinnen, die bei der Zers. organ. Verbb. bei höheren Temp. u. in der Technik bei dem sogen. „Crackverf.“ stattfinden, war es unerlässlich, von einheitlichen Stoffen auszugehen u. die niedrigste Temp. zu wählen, bei der gerade ein Spaltungsprozeß einsetzt. Es wird auseinandergesetzt, weshalb Paraffine von vornherein ungeeignet erschienen u. die Einführung von stark wirksamen Substituenten sich als notwendig erwies. Als erste Versuchsgruppe wählten Vf. n. Paraffine mit endständigem p-Anisylrest, d. h. von der allgemeinen Formel $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot R$. Die Substanz wurde im mit N gefüllten Rohr verschieden lange (bis zu 64 Stdn.) auf 300—320° erhitzt, nach dem Erkalten wurde stark gekühlt, geöffnet, der Inhalt bis ca. 130° am absteigenden Kühler erhitzt, dann im Vakuum dest. Dabei ergab sich, daß die Prodd. mit gerader C-Zahl der Seitenkette in CH_2 , das als Äthylen auftritt, u. das nächst niedrige gesätt. Homologe zerfallen, während die Prodd. mit ungerader C-Zahl der Seitenkette unterhalb 320° unverändert bleiben, etwas oberhalb dieser Temp. allmählich die ganze Seitenkette (als Olefin?) unter B. von Anisol abspalten. So lieferten *n-Butylanisol* bis über 50% *n-Propylanisol*, *n-Hexylanisol* über 40% *n-Pentylanisol*, während *n-Propyl-*, *n-Pentyl-*, *n-Heptyl-* u. *n-Nonylanisol* entweder nicht verändert wurden oder 10—20% Anisol gaben. Die Identifizierung geschah durch OCH_3 -Best. u. die FF. der Sulfonamide. Damit kann die von FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56; 602; C. 1923. II. 816) geäußerte Vermutung über die Abspaltung von Seitenketten aus homologen Phenolen beim Überhitzen fast als bewiesen gelten. — Als weitere Versuchsmaterialien wurden *Stearin-* u. *Palmitinsäurephenylester* der gleichen Behandlung unterworfen. Aus ersterem wurde *n-Pentadekan*, aus letzterem *n-Tridekan* erhalten, ferner aus beiden Phenol, C_2H_2 u. CO. Offenbar spielen sich folgende Vorgänge ab: Spaltung in obige KW-stoffe u. *Acrylsäurephenylester*, Zerfall des letzteren in C_2H_2 u. *Ameisensäurephenylester* u. Zerfall dieses in CO u. Phenol; z. B. für den Stearinsäureester:



In der Tat wurde bei einem abweichend verlaufenen Vers. etwas Ameisensäurephenylester (Kp. 179—182°) erhalten. Außerdem wurde der noch unbekannte Acrylsäurephenylester dargestellt u. dem gleichen Erhitzungsverf. unterworfen, wobei Phenol, C_2H_2 u. CO als Spaltprodd. nachgewiesen wurden. — Zers. des Stearinsäurephenylesters bei 320° unter Atm.-Druck ergab nur Phenol u. etwas CO, aber kein C_2H_2 . Der Rückstand war verkohlt. — Die Ergebnisse sind von Interesse im Hinblick auf die Engler-Höfersche Hypothese über die B. des Petroleums.

Für die Darst. der folgenden Ketone erwies sich das Verf. von KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2262 [1902]) dem von GÄTTERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1129 [1889]. 23. 1199 [1890]) überlegen, weil keine ungesätt. KW-stoffe als Nebenprodd. auftreten. — *n-Propylanisylketon*, $C_{11}H_{14}O_2$. Aus Butyrylchlorid, Anisol u. $AlCl_3$ in PAe. Kp.₂₀ 162—163°, F. —3 bis —4°. Bildet sich auch mit geringer Ausbeute aus $C_6H_4(OCH_3)^1(HgCl_2)^4$ u. Butyrylchlorid (Rohr, 135°, 18 Stdn.) (Konst.-Beweis). — *Phenylhydrazon*, F. 77°. — Bei Verwendung von CS_2 statt PAe. ist die Ausbeute an Keton geringer. Als ein so erhaltenes Rohprod. vor der Dest. 3 Wochen

stehen geblieben war, hatte sich etwas *a. Di-p-anisyläthyläthylen*, $(\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, abgeschieden. Blaßgelbe Krystalle aus CH_3OH , F. 95—96°. Gibt nicht die von GÄTTERMANN (l. c.) erwähnte Farbrk. mit Br. — *p-Butylanisol*, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$. Durch Red. obigen Ketons nach CLEMMENSEN. Von intensivem Anisgeruch, Kp.₂₀ 122—123°, Kp. 223—224° (vgl. KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3999 [1904]). — *Sulfonamid*. Mit k. konz. H_2SO_4 (3 Stdn.). Überführung der Sulfosäure über Ba- u. Na-Salz in das Chlorid, Einleiten von NH_3 in dessen äth. Lsg. F. 96°. — *n-Butylanisylketon*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Mit *n*-Valerylchlorid. Kp.₁₄ 165—167°, F. 26°. — *Phenylhydrazon*, F. 73°. — *p-Pentylanisol*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$. Kp.₁₄ 124—125°. — *Sulfonamid*. F. 101°. — *n-Pentylanisylketon*, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Mit *n*-Caproylchlorid. Aus CH_3OH , F. 41°. — *Phenylhydrazon*. F. 28°. — *p-Hexylanisol*, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$. Kp.₁₅ 152—153°. — *Sulfonsäure*. Aus Bzl., F. 75°. — *Sulfonamid*. F. 87°. — *n-Hexylanisylketon*, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Mit Heptylsäurechlorid. Aus CH_3OH , F. 40°, Kp.₁₇ 192°. — *Phenylhydrazon*. F. 35°. — *p-Heptylanisol*, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$. Kp.₁₇ 160—162°. — *Sulfonamid*. F. 108°. — *n-Octylanisylketon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Mit Nonylsäurechlorid. Aus CH_3OH , F. 43°. — *Phenylhydrazon*. F. 48°. — *p-Nonylanisol*, $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}$. Kp.₁₈ 178—180°. — β -Chlorpropionsäurephenylester, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Aus Phenol u. β -Chlorpropionylchlorid bei 140°. Stechend riechende Fl., Kp.₁₃ 141—143°. — *Acrylsäurephenylester*, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$. Aus dem vorigen mit sd. Pyridin (5 Min.). Kp.₂₀ 105°, Kp. 202—203°. Absorbiert lebhaft Br in CCl_4 . — Nebenher bildet sich die quart. Verb. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{Cl})(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5)$. — *n-Pentadekan*, $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$. Kp. 264—265°, F. $9,7 \pm 0,1^\circ$. — *n-Tridekan*, $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$. Kp. 230—234°, F. $-5,5^\circ$ (gegen $-6,2^\circ$ in der Literatur).

In der anfänglichen Absicht, als Aryl den Rest- $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ zu wählen, wurde $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit Propionyl- u. Butyrylchlorid kondensiert, am besten mit ZnCl_2 . In beiden Fällen wurde neben dem Keton der sekundär aus diesem entstehende Äthylen-KW (GÄTTERMANN, l. c.) erhalten, der von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. H_2SO_4 zu Michlerschem Keton oxydiert wird. Die Ketone ließen sich nach CLEMMENSEN nicht reduzieren. Die Ausbeuten sind gering. — *p-Dimethylaminopropiophenon*. Kp. 270—272°. Bildet sich auch aus $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2](\text{HgCl})^4$ u. Propionylchlorid (Konst.-Beweis). — *Phenylhydrazon*. F. 58°. — *a. Bis-(dimethylaminophenyl)methyläthylen*, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2$. Perlmutterglänzende Blättchen aus CH_3OH , F. 102—103°. Br färbt die Lsg. in CH_3OH erst blau, dann braun, schließlich hellgelb, ohne HBr-Entw. — *p-Dimethylaminobutyrophenon*. Kp.₂₁ 180—185°. — *Phenylhydrazon*. F. 67 bis 68°. — *Jodmethylat*. Aus A., F. 163°. — *a. Bis-(dimethylaminophenyl)äthyläthylen*. Krystalle aus CH_3OH , F. 80—81°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1294—1310. Würzburg, Univ.)

LINDENBAUM.

Decio Angeloni, *Herstellung des Kaliumsulfoguaajacolats (Thiokols)*. Fl. Guajacol wird allmählich unter Kühlung mit der berechneten Menge H_2SO_4 vermischt, dann in verschlossenem Gefäße 4 Stdn. unter zeitweiligem Schütteln auf 50—60° erwärmt, mit dem ca. 5-fachen Vol. H_2O , auf das Guajacol berechnet, versetzt u. mit CaCO_3 in kleinen Portionen völlig neutralisiert, dann ohne zu filtrieren u. unter Warmhaltung mit K_2CO_3 -Lsg. zur völligen Umsetzung gebracht, Filtrat u. Waschwässer schließlich (eventuell nach Entfärbung, z. B. mit Tannin, dessen Überschuß mit Alaun entfernt wird, dann Entfernung von dessen Überschuß mit KOH) vorsichtig zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle werden zentrifugiert oder abgesaugt u., falls sie nicht ganz weiß sind, noch mit A. u. Ä. gewaschen. (Boll. Chim. Farm. 63. 529—30. Cesena, Osp. civ.)

SPIEGEL.

L. Charles Raiford, Robert Taft und H. P. Lankelma, *Sterische Beziehungen bei der Acylierung aromatischer Amine und Aminophenole*. Um den Einfluß von Substituenten auf die B. von Mono- oder Diacetylderiv. zu untersuchen, wurden nach dem von SUDBOROUGH (Journ. Chem. Soc. London 79. 533. [1911]) angegebenen Verf. folgende Verb. acetyliert u. die gebildete Menge Mono- u. Diacetyl-

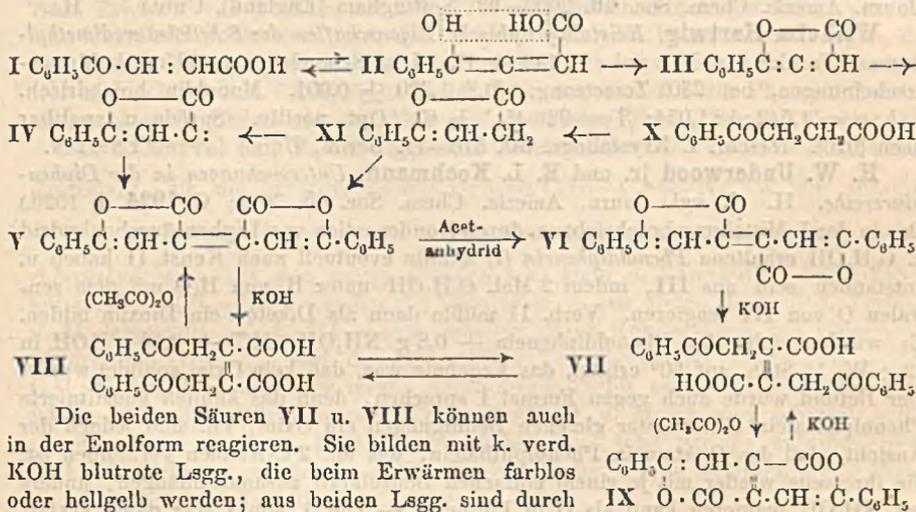
deriv. bestimmt. *Anilin*, *2-Chlor-*, *2-Brom-*, *2-Jod-*, *3-Brom-*, *2-Nitro-*, *2,5-Dichlor-*, *2,4-Dibrom-*, *2,4-Dinitro-*, *2,4,6-Tribromanilin*, *4,6-Dibrom-*, *2,4,6-Tribrom-m-toluidin* u. *3,5-Dibrom-p-toluidin*; Ergebnisse tabellar. im Original; hieraus folgt: ein negativer Substituent in o-Stellung zur NH_2 -Gruppe begünstigt die B. von Diacetyl-deriv. Derselbe Substituent in p-Stellung vermindert oder hindert die B. des Diacetylprod. Sind beide Substituenten gleichzeitig anwesend, so beeinflussen sie einander. Bei o-Deriv. nimmt die Menge des gebildeten Diacetylprod. zu in der Reihenfolge: NO_2 , J, Cl, Br. — Entsprechende Verss. wurden mit nachstehend genannten Verbb. u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ bzw. $\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$, wobei die Menge gebildeter *N-Acyl-* u. *O-Acyl-N-Acylderiv.* festgestellt wurde: $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, *2-Chlor-4-aminophenol*, *2,6-Dichlor-4-aminophenol*, *2-Brom-4-aminophenol*, *2,6-Dibrom-* u. *Dijod-4-aminophenol*, *2,4,6-Trichlor-*, *Tribrom-* u. *Trijodphenol*, sowie *2,4,6-Tribromanilin*. Aus der Tabelle des Originals ergeben sich folgende Schlüsse: bei der Acylierung der p-Aminophenole schützen Halogenatome in 2,6-Stellung ($\text{OH} = 1$) die OH-Gruppe weitgehend (jedoch nicht immer vollständig) vor Acylierung. Bei der Acylierung der s. trihalogenierten Phenole ist die Hinderung bei $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ausgesprochener als bei $\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$. — *2,4,6-Tribromanilin* ließ sich überhaupt nicht acylieren.

Dargestellt wurden folgende Verb.: *o-Chlordiacetanilid*, F. 86—87°. — *o-Jod-diacetanilid*, aus CH_3COOH Nadeln, F. 64—65°. — *2,5-Dichlordiacetanilid*, aus A. Tafeln, F. 91—92°. — *2-Chlor-4-benzoylaminophenol*, aus A. Nadeln, F. 178°. — *2-Chlor-4-benzoylaminophenylbenzoat*, aus A. Nadeln, F. 206°. — *2-Chlor-4-(p-nitrobenzoylaminophenyl)-p-nitrobenzoat*, aus Aceton Blättchen, F. 253°. — *2,6-Dichlor-4-benzoylaminophenol*, aus A. Nadeln, F. 198°. — *2,6-Dichlor-4-benzoylaminophenylbenzoat*, aus A. Nadeln, F. 177°. — *2,6-Dichlor-4-(p-nitrobenzoylaminophenol)*, aus A. gelbe Nadeln, F. 265°. — *2,6-Dichlor-4-(p-nitrobenzoylaminophenyl)-p-nitrobenzoat*, aus Aceton Nadeln, F. 246°. — *2-Brom-4-benzoylaminophenol*, aus A. graue Nadeln, F. 193°. — *2-Brom-4-benzoylaminophenylbenzoat*, aus A. Nadeln, F. 199°. — *2-Brom-4-(p-nitrobenzoylaminophenol)*, aus A. gelbe Nadeln, F. 237°. — *2-Brom-4-(p-nitrobenzoylaminophenyl)*, aus Aceton Fasern, F. 255°. — *2,6-Dibrom-4-benzoylaminophenol*, aus A. Nadeln, F. 208°. — *2,6-Dibrom-4-benzoylaminophenylbenzoat*, aus A. Blättchen, F. 172°. — *2,6-Dibrom-4-(p-nitrobenzoylaminophenol)*, aus A. gelbe Nadeln, F. 268°. — *2,6-Dibrom-4-(p-nitrobenzoylaminophenyl)-p-nitrobenzoat*, aus Aceton, F. 237°. — *2,6-Dijod-4-nitrophenol*, gelbe Nadeln aus A., F. 155—156°. — *2,6-Dijod-4-aminophenol*, aus A. baumwollartige M., F. 222°. — *2,6-Dijod-4-benzoylaminophenylbenzoat*, aus A. Blättchen, F. 210—211°. — *2,6-Dijod-4-(p-nitrobenzoylaminophenyl)-p-nitrobenzoat*, aus Chlf. Nadeln, F. 277°. — *Phenyl-p-nitrobenzoat*, aus A. Nadeln, F. 129°. — *2,4,6-Trichlorphenylbenzoat*, aus A. Nadeln, F. 74°. — *2,4,6-Trichlorphenyl-p-nitrobenzoat*, aus A. Nadeln, F. 105—106°. — *2,4,6-Tribromphenylbenzoat*, aus A. Nadeln, F. 81°. — *2,4,6-Tribromphenyl-p-nitrobenzoat*, aus A. Nadeln, F. 153—154°. — *2,4,6-Trijodphenyl-p-nitrobenzoat*, aus A. Nadeln, F. 181°. — *2-Nitrobenzanilid*, aus Aceton Blättchen, F. 212°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2051—57. Iowa, Univ.)

HABERLAND.

Marston Taylor Bogert und **John J. Ritter**, *Die Konstitution der sogenannten „Pechmannschen Farbstoffe“ und der Mechanismus ihrer Bildung aus β -Benzoylacrylsäure*. (Vgl. S. 1920.) Beim Vers. zur Darst. von α -Naphthochinon durch Abspaltung von H_2O aus β -Benzoylacrylsäure (I) erhielt PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 885 [1882]) nicht das gesuchte Chinon, sondern einen Farbstoff, dessen Konst. bisher nicht ermittelt worden war. Nach den Unterss. der Vff. (Einzelheiten werden später mitgeteilt) kommt dem Pechmannschen Farbstoff Konst. VI zu. Der

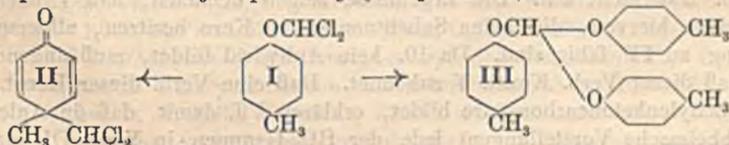
Mechanismus der Rk. ist wahrscheinlich folgender: β -Benzoylacrylsäure (I) lagert sich in die Enolform (II) um; diese geht unter dem Einfluß von Acetanhydrid über III u. IV in das cis-Dilacton V über. Bei längerem Erhitzen mit Acetanhydrid geht dieses Dilacton (bezw. I) in das trans-Lacton (VI) über. Je nach der Dauer des Erhitzens wird der Farbstoff wechselnde Mengen von V oder VI enthalten. Verb. V entspricht dem von KUGEL (LIEBIGS Ann. 299. 50 [1898]) aus β -Benzoylpropionsäure (X) mittels FeCl_3 erhaltenen Dilacton, wobei das intermediär entstehende Phenylerotolacton (XI) sogleich zu V oxydiert wird. Durch Einw. von alkoh. KOH auf V erhielt KUGEL eine Säure, die er als *Diphenacylfumarsäure* (VII) ansah; diese Säure entsteht auch aus VI mittels alkoh. KOH, u. ihre B. aus V ist damit zu erklären, daß die ursprünglich gebildete *Diphenacylemaleinsäure* (VIII) sich leicht in VII umlagert. Einw. von Acetanhydrid auf VII führt nicht wie bei VIII zu einem Dilacton, sondern zum Dilactid IX. Die tiefe Farbe der Verb. V u. VI ist darauf zurückzuführen, daß das Indigochromophor $-\text{OC} \cdot \text{C} : \text{C} \cdot \text{CO}-$ an beiden Seiten mit ungesätt. cycl. Systemen verbunden ist.



Die beiden Säuren VII u. VIII können auch in der Enolform reagieren. Sie bilden mit k. verd. KOH blutrote Lsgg., die beim Erwärmen farblos oder hellgelb werden; aus beiden Lsgg. sind durch Säuren Verb. VII u. VIII regenerierbar. Bei VII geht die alkal. Lsg. (rot) beim Verdünnen allmählich in gelb (Ketoform) über. Die zeitweilig rote Farbe wss. Lsgg. des K-Salzes rührt wahrscheinlich von der freien Enolsäure her. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 363—67. Columbia Univ.)

HABERLAND.

John Edmund Driver, *Einige neue aromatische Orthoameisensäureester*. (Vgl. BAINES u. DRIVER, S. 35.) Die *Tolyester der Orthoameisensäure* (III) werden erhalten durch Einw. von CHCl_3 auf die K-Salze des o-, m- u. p-Kresols. Nebenbei entstehen, worauf die Farbe der alkal. Lsgg. hindeutet (vgl. l. c.) die entsprechenden *Trimethylaurine*, die jedoch nicht isoliert wurden. — v. AUWERS u. KEIL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4207 [1902]) haben durch Einw. von CHCl_3 auf alkal. p-Kresollsg. als Hauptprod. Verb. II isoliert u. ihre B. durch Abspaltung von HCl aus einem Additionsprod. von CHCl_3 u. p-OH \cdot C₆H₄ \cdot CH₃ erklärt; bei Einw. von CHCl_3 auf



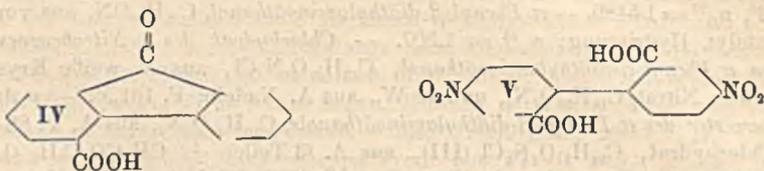
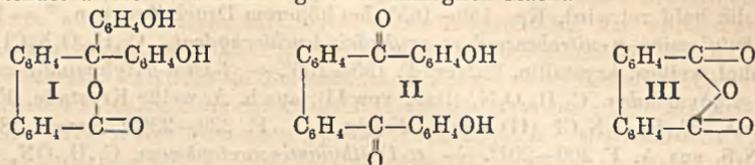
trockenes p-K-Kresolat bildet sich II nur in Spuren. Vff. nehmen an, daß als erstes Reaktionsprod. das instabile *Dichlormethoxytoluol* (I) entsteht, das sich entweder zu II umlagert, oder mit $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OK}$ unter B. von III reagiert.

Versuche. *p-Tolylorthoameisensäureester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (III), Darst. durch Überleiten von CHCl_3 -Dämpfen über auf 108° erhitztes $\text{p-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OK}$, Lösen in NaOH, Extrahieren mit Chlf.; aus Bzl., danach aus A. anscheinend orthorhomb. Krystalle, F. 112° , ll. in Chlf., Bzl., Ä., l. in Aceton u. Lg., wl. in A. — *1-Methyl-1-dichlor-methyl-Δ-2,5-cyclohexadien-4-on* (II), aus dem alkaliunl. Teil des Reaktionsprod. u. den Mutterlaugen von III durch Wasserdampfdest. isolierbar; aus PAe. Nadeln, F. $53-55^\circ$. — *o-Tolylorthoameisensäureester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3$, Darst. beim Kp. des Chlf.; aus A., danach aus PAe. Nadeln, F. 96° , ll. in sd. A., wl. in Bzl. Der in Alkali unl. Teil des Reaktionsprod. war ein mit Wasserdampf flüchtiges, nicht krystallisierendes Öl, Kp. ca. 210° (unter Zers. u. Entw. von HCl), von hexachloräthanartigem Geruch. — *m-Tolylorthoameisensäureester*, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_3$, Darst. bei $110-120^\circ$; aus Pentan, danach aus A. + wenig W. Prismen, F. 50° , ll. außer in 80% ig. A. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2090—93. Nottingham [England], Univ.) HA.

Wilhelm Hartwig, *Kristallographische Eigenschaften des Schellölsäureäthylesters*. Farblos, in W. unl. F. $149 \pm 1^\circ$. Die Schmelze zeigt Unterkühlungserscheinungen, bei 230° Zersetzung. $D_{20}^{20} 1,320 \pm 0,001$. Monoklin holoeidrisch. $a:b:c = 1,042:1:1,054$; $\beta = 99^\circ 4\frac{1}{2}' \pm 6'$. Opt. positiv. Spröde u. spaltbar nach {010}. (Ztschr. f. Krystallogr. 60. 310—11. Berlin, Univ.) ENSZLIN.

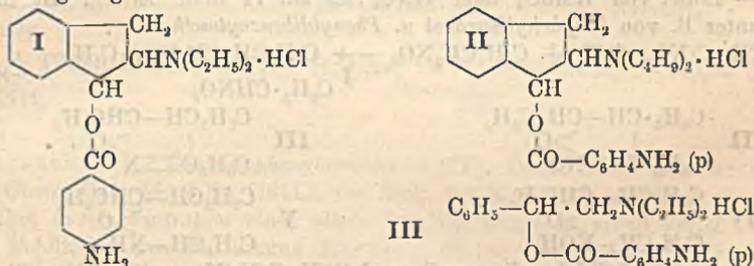
H. W. Underwood jr. und E. L. Kochmann, *Untersuchungen in der Diphensäurereihe*. II. (I. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 3071; C. 1924. I. 1529.) Das in der I. Mitteilung beschriebene, durch Kondensation von Diphensäureanhydrid u. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ erhaltene *Phenoldiphenein* (I) könnte eventuell auch Konst. II haben u. entstanden sein aus III, indem 2 Mol. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ unter B. von H_2O mit dem zentralen O von III reagieren. Verb. II müßte denn als Diketon ein Dioxim bilden. Es wurden daher 2 g Phenoldiphenein + 0,8 g NH_2OH , HCl + 2,16 g KOH in 22 g W. 15 Stdn. auf 80° erhitzt, das Ergebnis war, daß kein Oxim gebildet wurde. Der Befund würde auch gegen Formel I sprechen, denn das ähnlich konstituierte Phenolphthalein bildet unter gleichen Bedingungen ein Oxim; Vff. sind jedoch der Ansicht, daß das O-Atom in Phenolphthalein, das mit 2 C-Atomen verbunden ist, die ihrerseits wieder mit je einem einfachen Benzolkern zusammenhängen, anders mit NH_2OH reagieren kann als O in Formel I. — Die B. von I war damit erklärt worden, daß *Diphensäure* bzw. ihr *Anhydrid* sich in *Diphenylenketon-4-carbonsäure* (IV.) umlagern können. Um solche Umlagerungsmöglichkeit festzustellen, wurde die Einw. von konz. H_2SO_4 ($95-100\%$ ig.) bei $100-105^\circ$ ($\frac{1}{2}$ Stde.) danach $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei $125-130^\circ$ untersucht bei folgenden Verbb. der *Diphensäure*: 1. *Dichlorid*, 2. *Diamid*, 3. *Diäthylester*, 4. *Dimethylester*, 5. *Monoäthylester*, 6. *Monomethylester*, 7. *Monoamid*, 8. *Imid*, 9. *Phenanthridon* u. 10. *p,p'-Dinitrodiphensäure*. Es wurden erhalten aus 1. (8 g): 4,8 g Säure IV, aus 2. (5 g) 0,1 g IV + $1\frac{1}{2}$ g Amid von IV + 1,5 g Monoamid der Diphensäure; aus 3. (5 g) 0,17 g Ester von IV; aus 4. (5 g) 2,35 g IV + 1,2 g Ester von IV; aus 5. (8 g) 5,3 g IV; aus 6. (8 g + 95% ig. H_2SO_4) 5,4 g IV + 1,2 g Ester von IV; aus 7. (10 g + 95% ig. H_2SO_4) 5,3 g IV + 2,7 g Amid von IV; aus 8. (5 g) 2,2 g IV + 2,0 g Amid von IV. Bei 9. wurde anscheinend unreines Phenanthridon erhalten; 10. gab bei Einw. von konz. H_2SO_4 sulfonierte Prodd., Anhydridb. trat nicht ein. Die Ergebnisse zeigen demnach, daß *Diphensäure*, bzw. *Derivv.* hiervon, die keine Substituenten im Kern besitzen, allgemein der Umlagerung zu IV fähig sind. Da 10. kein Anhydrid bildet, muß angenommen werden, daß dieser Verb. Konst. V zukommt. Daß eine Verb. dieser Konst. keine Dinitrodiphenylenketoncarbonsäure bildet, erklären Vff. damit, daß (in Anlehnung an Flürschheimsche Vorstellungen) jede der HO_2 -Gruppen in V die OH-Gruppen

in COOH lockert, die zu den NO₂-Gruppen m-ständigen H der Kerne jedoch fester an C bindet u. die W.-Abstaltung somit unmöglich macht.



Durch Erhitzen von I mit SnCl₄ auf 120—130° findet keine Veränderung statt. Beim Erhitzen von I allein auf 260—270° entstand unter geringer Entw. von CO₂ eine Verb. mit F. 290° (aus Eg.); die analyt. Unters. des Reaktionsprod. ergab, daß nur geringe Zers. eingetreten war. Isomerisation von I zu einem Ketonsäurederiv. war nicht eingetreten. Das Verh. deutet daher auf Konst. I des Phenoldiphenols. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2069—78. Cambridge [Mass.], Inst. of Techn.) HA.

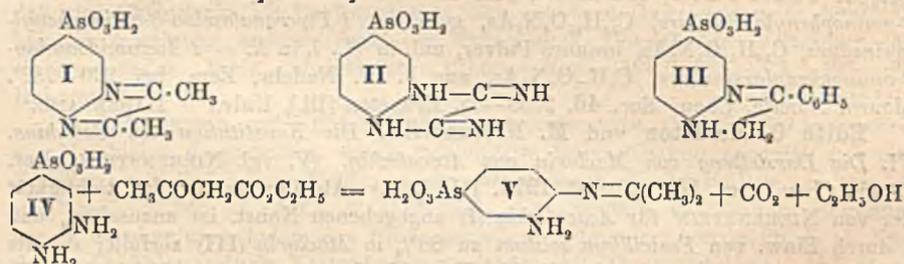
C. S. Marvel und V. du Vigneaud, *Druckanästhetika*. I. Es wurden Verbb. dargestellt, die die gefäßverengende Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{N} \langle$ u. die anästhet. Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{N} \langle$ enthalten. Durch Kondensation von α -Oxy- β -bromhydrinden mit dem entsprechenden sek. Amin u. Veresterung des Alkohols mit p-NO₂-C₆H₄-COCl wurden die Nitroverbb. u. aus diesen durch Red. Verb. I u. II dargestellt. Verb. III wurde erhalten durch Kondensation von Chloracetophenon mit NH(C₂H₅)₂, Red. des Aminoketons, Veresterung des Alkohols mit p-NO₂-C₆H₄COCl u. Red. des Nitroderiv. Keine dieser Verbb. zeigte bei intravenöser Injektion (Hund) gefäßverengende Wrkg., Verb. I u. II schienen schwach gefäß-erweiternd zu wirken. Beide Verbb. haben nur sehr geringe anästhesierende Wrkg. I wirkt etwas stärker als II. Deriv. III hat starke anästhesierende Wrkg. u. scheint geringe Toxizität zu besitzen.



Versuche. β -Brom-p-nitrobenzoyl- α -oxyhydrinden, C₁₀H₁₂O₄NBr, aus β -Brom- α -oxyhydrinden in Pyridin + p-NO₂-C₆H₄COCl; aus A. F. 131°. Kondensation dieser Verb. mit NH(C₂H₅)₂ mit oder ohne Lösungsm. gelang nicht. — β -Diäthylamino- α -oxyhydrinden, C₁₃H₁₉ON, farblose, zähe Fl., an Luft rot werdend, Kp.₁₅ 165 bis 167°, D.₂₀ 1,043, n_D²⁰ = 1,5393; Chlorhydrat, C₁₃H₂₀ONCl, aus Butylalkohol F. 175°, weiß. — β -Diäthylamino-p-nitrobenzoyl- α -oxyhydrindenchlorhydrat, C₂₀H₂₃O₄N₂Cl, nach 2—3-maligem Umkrystallisieren aus n-Butylalkohol F. 210—212°; freie Base, C₂₀H₂₂O₄N₂, aus h. A. gelbe Krystalle, F. 85°; entsteht auch aus p-NO₂-C₆H₄COCl + β -Diäthylamino- α -oxyhydrinden in Pyridinlsg. — β -Diäthylamino-p-aminobenzoyl-

wl.) Nadeln, F. 188°, wl. in A.; äth. Lsg. mit Cu-Acetat geschüttelt gibt grünlich-braunes Cu-Salz (Suspension), bei längerem Stehen B. von CuO u. Triphenylisoxazol; *Acetylderiv.* von IV, $C_{23}H_{21}O_3N, H_2O$, krystallwasserhaltig aus verd. CH_3COOH oder A., Tafeln, F. 100–110° je nach der Schnelligkeit des Erhitzens; ein Teil des Krystall- H_2O wird beim Erhitzen im Vakuum kurz unter F. abgegeben. — *Benzoat* von IV, $C_{28}H_{23}O_3N$, aus CH_3OH Tafeln, F. 130°. — *3,4,5-Triphenylisoxazolin*, $C_{21}H_{17}ON$ (III); durch Eintragen von IV in konz. H_2SO_4 entsteht eine grünlichgelbe Lsg., die auf Eis u. Na_2CO_3 -Lsg. gegossen u. mit Ä. extrahiert wird. Behandeln des Ä.-Rückstands mit A.; als hierin weniger l. Prod. erhält man III, aus Bzl. Nadeln, F. 208°; aus Bzl. Mutterlauge beim Eindampfen *Triphenylisoxazol*, aus A. F. 211°. Aus der ursprünglichen alkoh. Mutterlauge: *3,4,5-Triphenylisoxazolidin*, $C_{21}H_{19}ON$ (V), Tafeln, F. 96°, l. in organ. Mitteln; mit HNO_3 in Eg.-Lsg. entsteht eine amorphe, orangefarbige *Nitrosoverb.* — *3,4,5-Triphenylisoxazolin*, $C_{21}H_{17}ON$ (III), isomer mit deren vorher beschriebenen Prod. aus II + PCl_5 bei 90°; aus A. Nadeln, F. 136–137°, wird durch H_2SO_4 nicht in die isomere Verb. übergeführt; bei der Rk. entsteht nebenbei etwas Triphenylisoxazol. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2105–13. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.) HABERLAND.

W. Lee Lewis, P. L. Cramer und R. S. Bly, *Kondensationsprodukte der Aminoarsanilsäure*. Durch Kondensation von *3,4-Diaminophenylarsinsäure* (IV) in absol. CH_3OH (besser in Glykol oder Glycerin) mit Diketonen wurden *Chinoxalinderiv.* (I aus Diacetyl) erhalten. Durch Einw. von HCN auf die Diaminoarsinsäure entsteht das *Diiminodihydrochinoxalinderiv.* (II); mit ω -Bromacetophenon das *Dihydrochinoxalinderiv.* (III); die Konst. dieser Verb. ist noch nicht sicher, da die Stellung der Phenylgruppe nicht bestimmt werden konnte. — Aldehyde reagieren mit beiden NH_2 -Gruppen unter B. *arsenierter Schiffischer Basen*. Die Kondensation mit Acetessigester findet nach der unten angegebenen Gleichung statt, wobei ebenfalls noch nicht feststeht, welche der beiden NH_2 -Gruppen reagiert hat; Verb. V läßt sich aus Aceton nicht darstellen. Mit $CH_2ClCONH_2$ reagiert eine NH_2 -Gruppe unter B. von $-NH \cdot CH_2 \cdot CONH_2$.

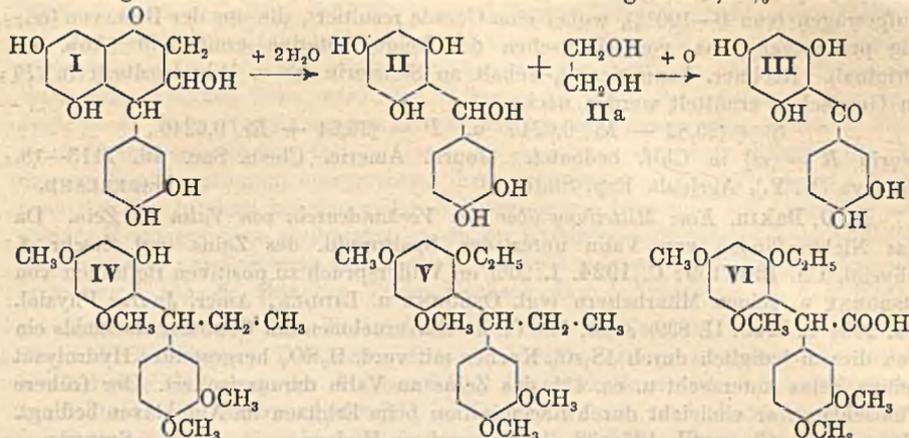


Versuche. *3,4-Diaminophenylarsinsäure* (IV), Darst. nach BERTHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 3094 [1911]), die Red. der Nitroarsanilsäure wurde jedoch ausgeführt durch Eintragen einer alkal. Lsg. der Säure in alkal. $Fe(OH)_3$ -Lsg. u. kurzes Schütteln; aus W. braune Krystalle, F. 159–160°; Ausbeute 60,7%. — *2,3-Dimethylchinoxalin-6-arsinsäure*, $C_{10}H_{11}O_3N_2As$ (I), aus h. W. rötliche Flocken, F. 212–215° (Zers.), ll. in CH_3OH , wl. in W. — *2,3-Diimino-1,4-dihydrochinoxalin-6-arsinsäure*, $C_8H_9O_3N_4As$ (II), durch Einleiten von HCN in w. CH_3OH -Lsg. von IV; aus A. orangefotes Pulver, F. 200–205° (Zers.), ll. in W. u. CH_3OH , wl. in A. — *3-Phenyl-1,2-dihydrochinoxalin-6-arsinsäure*, $C_{14}H_{13}O_3N_2As$ (III), aus CH_3OH orangefarbene Krystalle, kein F. bis 250°, l. in CH_3OH , A., wl. in W. — *2,3-Diphenylchinoxalin-6-arsinsäure*, $C_{20}H_{15}O_3N_2As$, B. analog I aus Benzil; aus NaOH-Lsg. mit HCl gefällt hellgelbes Pulver, unl. in A. u. Ä., wl. in CH_3COOH . — *2,3-Diphenylchinoxalin-6-arsindibromid*, $C_{20}H_{13}N_2AsBr_2$, aus voriger in sd. CH_3COOH

+ überschlüssiger HBr-Lsg.; aus A. + CH_3COOH gelbe Tafeln, F. 232°, wl. in CH_3COOH u. Bzl., ll. in A. — *Dichlorid* aus dem Oxyd in Eg. + HCl, F. 185 bis 187°; *Dijodid* analog darstellbar. — *2,3-Diphenylchinoxalin-6-arsinige Säure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}$, aus dem Dibromid in A. + Na_2CO_3 ; aus alkal. Lsg. mittels verd. H_2SO_4 gefällt weißes Pulver. — *2,3-Diphenylchinoxalin-6-arsinoessigsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_2\text{As}$ [I, statt CH_3 : C_6H_5 , statt AsO_3H_2 : $\text{As}(\text{O})(\text{OH})(\text{CH}_2\text{COOH})$], aus voriger in NaOH + A. + CH_2ClCOOH in NaOH; aus 50%ig. CH_3COOH weiße Nadeln, F. 122—125° unter Gasentw. — *m,m'-Dinitro-2,3-diphenylchinoxalin-4-arsinsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_4\text{As}$, aus Dinitrobenzil; aus CH_3OH durch Eingießen in W. weißes Pulver, unl. in W., Lsg. in Alkali tiefrot; kein F. bis 230°. — *2,3-Di-p-methoxyphenylchinoxalin-6-arsinsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$, aus Anisil (dargestellt nach STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1594; C. 1912. II. 106] F. 131—133°); aus h. CH_3COOH hellgelbe Nadeln, wl. in A. — *2,3-Di-p-äthoxyphenylchinoxalin-6-arsinsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$; aus Phenetil; aus Eg. hellgelbe Krystalle, ll. in Eg. u. CH_3OH . — *2,3-Di-3,4-methylendioxyphenylchinoxalin-6-arsinsäure*, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}_2\text{As}$, aus Piperil; aus Eg. gelbes Pulver, l. in CH_3OH . — *2,3-Di-p-dimethylaminophenylchinoxalin-6-arsinsäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_4\text{As}$, aus Tetramethyldiaminobenzil in Eg.; aus CH_3OH gelbes Pulver, kein F. bis 260°, unl. in W. — *2,3-Difurylchinoxalin-6-arsinsäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$, aus Furil; aus CH_3OH braunes Pulver, ohne F. bis 250°. — *4-Dimethylmethylenamino-3-aminophenylarsinsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3\text{As}$ (V). — *1,2-Di-(3-oxylbutylenamino)-benzol-4-arsinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_5\text{N}_2\text{As} = \text{AsO}_3\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{N}=\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2)_2$, aus Aldol; aus A. weiße Krystalle, kein F. bis 260°, l. in CH_3OH u. W., wl. in A. — *3,4-Dicrotonalaminophenylarsinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$, aus Crotonaldehyd; aus CH_3OH mit W. gefällt graues Pulver, kein F. bis 260°. — *3,4-Dibenzalaminophenylarsinsäure*, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$, aus $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$; Reinigung durch Lösen in A. u. Eingießen in W., unl. in W., l. in A., kein F. bis 250°; bei der Rk. entsteht auch eine gelbe Verb., anscheinend das Kondensationsprod. von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ + einer NH_2 -Gruppe. — *4-(o-Methoxybenzal-amino)-3-aminophenylarsinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{As}$, aus o-Methoxybenzaldehyd; aus CH_3OH weißes Pulver, unl. in W., kein F. bis 250°. — *4-(p-Methoxybenzal-amino)-3-aminophenylarsinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2\text{As}$, gelb. — *4-Piperonal-amino-3-aminophenylarsinsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$, braunes Pulver, unl. in W., l. in A. — *4-Acetamido-amino-3-aminophenylarsinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3\text{As}$, aus h. W. Nadeln, Zers. bei 220—232° (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2058—65. Evanston [Ill.], Univ.) HABERLAND.

Edith O. Hazleton und M. Nierenstein, *Die Konstitution des Catechins*. VI. *Die Darstellung von Maclurin aus Acacatechin*. (V. vgl. NIERENSTEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1877; C. 1923. III. 1230.) Als Beweis für die Richtigkeit der von NIERENSTEIN für *Acacatechin* (I) angegebenen Konst. ist anzusehen, daß I durch Einw. von *Penicillium solitum* zu 86% in *Maclurin* (III) zerfällt; die als Zwischenprod. zu erwartenden Verbb. II u. IIa konnten, da sie durch den Pilz wahrscheinlich sofort oxydiert werden, nicht isoliert werden. — FREUDENBERG u. COHN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2127; C. 1923. III. 1620) haben durch Red. von Tetramethylcatechin mittels Na + A. eine Verb. erhalten, die sie als *2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy- α,γ -diphenylpropan* bezeichnen, F. 89—90°, mit konz. H_2SO_4 eine gelbe Lsg. gebend. NIERENSTEIN (Journ. Chem. Soc. London 117. 1151; C. 1921. I. 250) hat nach derselben Methode aus Acacatechintetramethyläther eine Verb. erhalten, die auf Grund ihres chem. Verh. als *2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy- α,α -diphenylpropan* (IV) aufzufassen ist. Der damals angegebene F. 106°, ergab sich jetzt, nach mehrjährigem Aufbewahren, zu 100—103°, Färbung mit konz. H_2SO_4 trat nicht ein. Um die Konst. von IV weiterhin sicherzustellen, wurde das Äthylderiv. (V) bereitet, aus diesem Säure VI u. deren Methylester. Da ein α,γ -Diphenylpropanderiv. kein Diphenylessigsäurederiv. geben kann, ist die von FREUDENBERG u. COHN angegebene Konst. des Reduktionsprod. unmöglich.

Versuche. Darst. von *Maclurin*, $C_{13}H_{10}O_6$ (III), aus Acacatechin: durch mehrwöchige Einw. von *Penicillium solitum* auf eine Lsg. von 0,72% Acacatechin



+ 5% Rohrzucker bei 22°; wird als Nd. abgeschieden; Isolierung durch Extrahieren mit sd. W., Reinigung über Pb-Salz; F. 220—222° (nach Trocknen bei 100° im Vakuum über P₂O₅), Verharzung beginnt bei 208—210°; *Pentamethyläther*, $C_{18}H_{20}O_6$, aus vorigem in Ä. suspendiert + CH₂N₂; aus A. F. 156—157°. — *2-Äthoxy-4,6,3',4'-tetramethoxy-α,α-diphenylpropan* (V), aus A. Nadeln, F. 49—50°. — *2-Äthoxy-4,6,3',4'-tetramethoxydiphenyllessigsäure*, $C_{20}H_{24}O_7$ + 2H₂O (VI), aus V + alk. KMnO₄ (sd. Wasserbad); aus W. prismat. Nadeln, F. 137—138° unter CO₂-Entw. — *Methylester*, $C_{21}H_{26}O_7$, aus VI + CH₂N₂ in Ä.; aus Bzl. Nadeln, F. 64°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2100—2105. Bristol, Univ.)
 HABERLAND.

Stefan Minovici, *Mitteilungen über Cholesterin*. Zuerst zusammenfassende Darst. über die Konst. — Bzgl. der physiol. Rolle im Organismus nimmt Vf. an, daß das Cholesterin als Gerüstsubstanz der nervösen Gewebelemente dient, die bei der Zerstörung anderer Verb. im Organismus (Phosphatide, Fettsäuren) als einzige intakte Verb. übrigbleibt. (Chem. News 129. 171—73. 187—90. Bukarest.)
 HABERLAND.

R. J. Anderson und **Fred P. Nabenhauer**, *Sitosterin*. (Vgl. S. 1697.) *Sitosterin* aus Maiskleber dargestellt u. durch fraktionierte Krystallisation gereinigt, gab eine Fraktion mit $[\alpha]_D^{20} = -27,96^\circ$; nach zweimaligem Umkrystallisieren aus A. $[\alpha]_D^{20} = -32,34^\circ$ (in Chlf.), F. 136—137°. Die weitere vollständige Reinigung wurde durchgeführt, indem das Prod. acetyliert u. bromiert wurde (in Ä. + Eg.); durch Abkühlen mittels Kältemischung wurde das *Dibromacetylderiv.* isoliert als gelbliches Pulver, bei 120° erweichend, F. 124°; die Debromierung wurde durch Kochen der alkoh. Lsg. mit Zn-Staub + CH₃COOH bewirkt, darauf wurde verseift. Das erhaltene *Sitosterin*, $C_{27}H_{45}OH$, gab nach 4-maligem Umkrystallisieren aus A. weiße Krystalle, F. 138—139°, $[\alpha]_D^{20}$ in Chlf. —36,69°, nochmaliges Kochen mit alkoh. KOH gab $[\alpha]_D^{20} = -36,64^\circ$, F. wie vorher; *Acetylderiv.*, $C_{27}H_{45}OCOCH_3$, zweimal aus A. umkrystallisiert, F. 130—131°, $[\alpha]_D^{20} = -40,20^\circ$ in Chlf. Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten bei dem analogen Reinigungsverb. mit *Sitosterin* aus Maisöl u. Weizenkleie: diese Prodd. hatten F. 138—139°, $[\alpha]_D^{20} = -34,87^\circ$, *Acetylderiv.* F. 128—130°, $[\alpha]_D^{20} = -38,81^\circ$, bzw. für das Prod. aus Weizenkleie: F. 140—141°, $[\alpha]_D^{20} = -34,90^\circ$, *Acetylderiv.* F. 130—131°, in allen Fällen zeigten diese so gereinigten Verb. höheren F. u. größere Linksdrehung als die Ausgangsmaterialien. Krystallisationswasser, das eventuell vorhanden ist, wird leicht bei 60° abgegeben. — Da sich nach den Unterss. der Vf. ergeben hat, daß in Mais

u. Weizen Sitosterin stets mit *Dihydrositosterin* zusammen vorkommt, wurden aus reinen Präparaten die $[\alpha]_D^{20}$ -Werte in Chlf. über den %-Gehalt der beiden Sterine aufgetragen (von 0—100%), wobei eine Gerade resultiert, die aus der Best. von $[\alpha]_D$ die prozentuale Zus. von Gemischen der beiden Sterine ermöglicht (Abb. im Original). Rechner. kann der %-Gehalt an Sitosterin (*S*) u. Dihydrositosterin (*P*) in Gemischen ermittelt werden nach:

$$S = (25,82 - R) / 0,6246 \quad \text{u.} \quad P = (36,64 + R) / 0,6246,$$

worin $R = [\alpha]$ in Chlf. bedeutet. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2113—18. Geneva [N. Y.], Agricult. Exp. Station.) HABERLAND.

H. D. Dakin, *Eine Mitteilung über das Vorhandensein von Valin im Zein*. Da das Nichtauffinden von Valin unter den Spaltprodd. des Zeins (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 130. 159; C. 1924. I. 206) im Widerspruch zu positiven Befunden von OSBORNE u. seinen Mitarbeitern (vgl. OSBORNE u. LITTLE, Amer. Journ. Physiol. 26. 295; C. 1910. II. 839) steht, hat Vf. im Einvernehmen mit OSBORNE nochmals ein von diesem lediglich durch 18-std. Kochen mit verd. H_2SO_4 hergestelltes Hydrolysat reinen Zeins untersucht u. ca. 1% des Zeins an Valin daraus isoliert. Der frühere Fehlschlag war vielleicht durch Racemisation beim Erhitzen im Autoklaven bedingt. (Journ. Biol. Chem. 61. 137—38. Scarborough-on-Hudson.) SPIEGEL.

E. Biochemie.

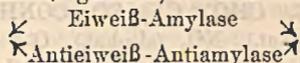
E₁. Enzymchemie.

Theodor Biéchy, *Können Fermentwirkungsmessungen zur Beurteilung der Vitalität wichtiger Kulturpflanzen herangezogen werden?* Die Ausführung von Katalasebest. erfolgt in einem im Original abgebildeten App., welcher entsprechend dem Vorgang von MERL u. DAIMER (Ztschr. f. Unters. Nahrsg. u. Genußmittel 42. 273; C. 1922. I. 875) dem Gasmeßapp. von TILLMANN'S u. HEUBLEIN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 34. 353; C. 1918. I. 362) nachgebildet ist, wobei die gebildete Menge Gas durch die von ihm verdrängte Menge gesätt. NaCl-Lsg. gemessen wird. Während der Messungen müssen die Auslaufhähne der Verdrängungsgefäße geöffnet sein. — *Katalase* kann aus den grünen *Kartoffelstengeln* nicht mit W. extrahiert werden. Da Anwendung von Stengelschnitzel zu ungenauen Ergebnissen führt, wird Verwendung von Preßsaft empfohlen. — In frischem Zellsaft fällt die Katalaseaktivität stark ab. Sie erreicht bei der Sorte „Rosen“ nach 16 Stdn. u. bei der Sorte „Wohlthmann“ nach 18 Stdn. bei 15° unter Lichtabschluß u. bei Luftzutritt bei Ggw. von Toluol einen konstanten Wert von mindestens 5—6 Stdn. Dauer. — Optimale Rk. liegt etwa bei $p_H = 8,3$. — Bei $p_H = 4,5$ bis 6,0 folgt die Umsatzgeschwindigkeit etwa der Schützchen Regel. Vom $p_H = 6,0$ ab fallen die Werte für k bedeutend. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aller p_H -Kurven ließen sich berechnen, wenn man die Gleichung der Schützchen

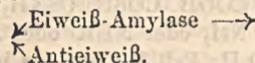
Regel $k = x \cdot \sqrt{t}$ logarithmiert: $\log k = \log x - 1/n \cdot \log t$. Trägt man in ein Koordinatensystem $\log x$ u. $\log k$ ein, so erhält man eine Gerade ($\log x = \log k + n \cdot \log t$ bzw. $x = k \cdot t^n$), bei der $\tan \alpha = n = < 1$ ist. n wird durch Ausmessung bestimmt. — Mit einer im Original ausführlich dargestellten Vereinfachung der Rechenmethoden von MICHAELIS u. SÖRENSEN erhielt Vf. die gleichen Ergebnisse wie nach SÖRENSEN berechnet; aus den Zahlen läßt sich vermuten, daß die Katalase der Kartoffelstengelsäfte ein amphoterer Elektrolyt mit der Dissoziationskonstante $k = 1,42 \cdot 10^{-7}$ ist. — Der „Katalasepotentialabfall“ des nach $p_H = 7$ gepufferten Stengelsaftes erfolgt periodisch, ohne während des Periodenwechsels eine Hemmungskonstanz zu erreichen. Reines Senföl schädigt, Alkoholspuren fördern die Wrkg. der Katalase. Die gleichzeitige Ggw. geringer Mengen der

beiden Stoffe vermögen den Katalasepotentialabfall auf bestimmte Zeit zum Stillstand zu bringen. Hierdurch gelingt es, das Katalasepotential auf einem hohem Wirkungsgrad zu halten. Vf. läßt hierzu kolierten Zellsaft 2 Stdn. ohne Konservierungsmittel unter Lichtabschluß bei 15° altern u. fügt zu 2 ccm 8 ccm Phosphatpuffer ($p_H = 7,0$) + 2 ccm alkoh. Senföslsg. (0,2 ccm Senföl zu 100 ccm 50% ig. A.). Nach einer weiteren Stde. wird die Aktivität der Katalase bestimmt. Die nach noch einer Stde. vorgenommene Kontrollbest. zeigt immer den gleichen Wert ($\pm 4-5$ ccm entwickelter O_2). — Unter der Annahme, daß jede Pflanze ein ihr eigenes Katalasepotential entsprechend ihrer natürlichen „Vitalität“ besitzt, findet man, daß die Vitalität bei dauernder N-Düngung am höchsten, bei dauernder einseitiger K-Düngung am niedrigsten ist, da der Katalasegehalt entsprechend wechselt. Vf. kommt so zur Bejahung der in der Überschrift aufgeworfenen Frage. (Fermentforschung 8. 135—66. München, Techn. Hochsch., Inst. f. Ackerbau.) A. R. F. HESSE.

Heinrich Lüers und Felix Albrecht, Über Antiamylase. Ein Beitrag zur Frage der Antienzyme. Das Serum eines mit Malzamyelasegg. gespritzten Kaninchen bewirkt eine Hemmung der Amylasewrkg. Diese Verringerung der Amylasewrkg. ist nicht auf eine Änderung der $[H^+]$ im Serum, welche nach BAYLISS (Nature of enzyme action) eine Hemmung vortäuschen kann, zurückzuführen, da die Prüfung der Amylasewrkg. bei konstantem p_H erfolgt. Der Hemmungskörper bildet sich erst in steigendem Maße mit fortschreitender Immunisierung; im Serum von nicht behandelten Kaninchen ist er nicht vorhanden. Die Hemmung wird verstärkt durch Anwendung größerer Mengen Immunserum oder dadurch, daß der Antikörper vor der Prüfung der Amylase längere Zeit auf das Enzym einwirkt. Dies entspricht den Verhältnissen bei Toxin-Antitoxingemischen. Dem Einwand, daß etwa die Hemmung durch Mitreißen des Fermentes durch den Eiweiß-Antieiweißkomplex erfolgt, wird dadurch begegnet, daß gezeigt wird, daß Serum, welches durch Behandeln eines Kaninchens mit einer durch 1std. Erhitzen auf 56—58° inaktivierte Amylaseelsg. erhalten wurde, das Eiweiß der untersuchten Amylaseelsg. fällt, aber keine hemmende Wrkg. hat. — Nach Amylaseinjektion bringt der Organismus also zwei Antikörper hervor, ein Antieiweiß u. eine Antiamylase. Die Präzipitink. verliert mit diesen Feststellungen ihre Bedeutung für die Enzymchemie. — Gegen *Pankreas-* oder *Speichelamylase* hat die Antimalzamyelase keine hemmende eher eine schwach aktivierende Wrkg., die Wrkg. ist also streng spezifisch. — Die *Antimalzamyelase* ist weniger empfindlich gegen Steigerung der Temp. als die Amylase. — Durch Zusatz von Immunserum zu Amylase, die bereits an ihr Substrat Stärke gebunden ist, kann auch bei großen Mengen keine Hemmung beobachtet werden. — Gemische von Amylase u. Immunserum zeigen auch bei hoher Konz. des Serums eine Restaktivität, die wohl auf Lösen der Amylase aus der Verb. mit dem Antikörper durch die Stärke zurückgeführt werden kann. — Amylase wirkt auch, nachdem sie $\frac{1}{4}$ Stde. mit dem stark präzipitierenden Gemisch Ovalbumin + Ovalbuminantiserau gestanden hat. — Vf. geben folgende bildliche Darst. der Verhältnisse. Gegen den Komplex \leftarrow Eiweiß-Amylase \rightarrow wird ein Immunkörper \leftarrow Antieiweiß-Antiamylase \rightarrow gebildet, der mit dem Antigen reagiert:



Wird durch Erhitzen die aktive Gruppe der Amylase vernichtet (\leftarrow Eiweiß-Amylase \leftarrow), so bildet sich nur noch das Antieiweiß, das unter Präzipitierung mit dem Partialantigen reagiert:



(Fermentforschung 8. 52—72. München, Techn. Hochsch.)

A. R. F. HESSE.

L. Rosenfeld, *Über die koagulierende Eigenschaft des Papayotins*. Papayotinslg. vermag den in W. gel. Schleim von Cydoniasamen durch B. einer zusammenhängenden Flocke auszufallen. Die Affinität des Papayotins zu diesem Schleim ist so groß, daß aus einem Gemisch mehrerer Schleimarten so der Cydoniaschleim identifiziert werden kann. Auch umgekehrt kann dieser Schleim als Indicator für Papayotin gelten. Andere Fermente, wie Pepsin, Lab, Trypsin, Pflanzenprotease vermögen den Schleim nicht zu koagulieren. Diese Schleimflockung ist ein rein physikal. Prozeß infolge der entgegengesetzten Ladung beider Kolloide (Schleim —, Papayotin +). Die Bindung zwischen dem Schleim u. Papayotin ist so fest, daß nur ganz wenig Papayotin durch Alkali wieder von der Schleimflocke getrennt werden kann. Die Papayotinschleimflocke zeigt aber noch fermentative Wrkg., indem sie Milch zur Koagulation bringt. In Ggw. von nativem Serum wird infolge der Ggw. von Globulin die Flockenbildung durch Papayotin gehemmt. Auch Agarls. kann durch Papayotin koaguliert werden. Alkalien, organ. Säuren u. Neutralsalze hemmen die Koagulation, *Essigsäure*, *Oxalsäure*, *Milchsäure*, *Weinsäure* in $\frac{1}{10}$ -n. Konz. fördern sie. (Biochem. Ztschr. 149. 158—73. Berlin, VIRCHOW-Krankenh.) WOLFF.

Hans Schmalfuß, *Studien über die Bildung von Pigmenten*. I. *Sauerstoff, Chromogene und Ferment*. 1. Teil. Zur fermentativen B. von Pigmenten sind außer dem geeigneten z. B. im Insektenblut vorkommenden Ferment O₂ u. eine Farbstoffvorstufe, z. B. die aus *Vicia faba* zu gewinnende *l-β-(3,4)-Dioxyphenyl-α-amino-propionsäure*, welche kurz mit *D* bezeichnet wird, erforderlich. (Die Bezeichnung *Dopa* wird als unwissenschaftlich abgelehnt.) — Die Untersuchungsmethode gleicht der früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1855; C. 1923. IV. 699) für einen Nachweis von O₂ beschriebenen Methode mit Raupenblutstreifen u. wird mit Abb. genau erläutert. — Vf. fand für das im Blut von *Abraxas grossulariata* (Stachelbeerspanner) vorhandenes Ferment Gesetzmäßigkeiten zwischen der Konst. u. den chromogenen Eigenschaften organ. Stoffe. Unter „*D*-Reaktion“ versteht Vf. die Schwärzung der Spitze des mit Raupenblut (mittels Capillare entnommen) getränkten Prüfstreifens durch die aufgesaugte Lsg. des zu untersuchenden Stoffes. Zu dem Effekt der *D*-Rk. kommt noch die Eigenrk. des zu untersuchenden Stoffes, die zur B. einer Eigenfarbe oder zur Hemmung der *D*-Rk. führen kann. Hemmung wird also eine Verschiebung der *D*-Rk. nach weiß hin geben; da eine Vertiefung der Schwarzfärbung (= Förderung) nicht erkennbar ist, wird zur Erkennung von Förderung die Veränderung der Farbe des anfangs ungefärbten Blutstreifens ohne Ggw. von *D*-Lsg. benutzt. Dabei ging ein Teil der untersuchten Stoffe in gefärbte Verbb. über. Bei der Einw. von $\frac{1}{100}$ mol. wss. Lsgg. auf die Prüfstreifen unterscheidet man 4 Reaktionsmöglichkeiten: (+ bedeutet „tritt ein“, — bedeutet „tritt nicht ein“) 1. *D*-Rk. +, Eigenrk. —; 2. *D*-Rk. +, Eigenrk. +; 3. *D*-Rk. —, Eigenrk. —; 4. *D*-Rk. —, Eigenrk. +. Bedingt eine einzelne Gruppe im Mol. eine Abweichung von der Norm, so liegt eine Rk. 1. Grades vor; bedingt eine Kombination von Gruppen die Abweichung, so ist die Rk. 2. Grades. Vf. fand für die Fälle 2 u. 4 nur Rkk. 2. Grades. — Fall 1, 1. Grades ist gegeben: bei Alkyl (Alkyl, Aryl, Chinolyl, Naphthyl, Pyridyl), C=C, CHO, CN, CO, CONH₂, CONHR, CONR₂, COOR, CSNR₂, Halogen, N: (aliph.), NO₂ (aliph.), O< (in Äthern u. Phenoläthern), OH, ONO₂, SCN, SO₃Me, S< (in Thioäthern u. Thiophenoläthern); Fall 1, 2. Grades bei NH₂ + COOH (aliph.), NH₂ + SO₃H (aliph.). Fall 2 (nur 2. Grades) bei (OH)₂ in o-Stellung, OH + Substituent 1. Ordnung in p-Stellung; Fall 3, 1. Grades bei COBr, COCl, CO—O—CO, COOH, COSH, CSNH₂, CSNHR, HBr, HCl, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄, N: (aromat.), NH₂ oder NHR oder NR₂ in Aminen, NO, NO₂ (aromat.), SH₂, SHR, SO₂Cl, SO₃H; Fall 3, 2. Grades bei C(OH)CN, NH₂ + COOH (aromat.), NH₂ + SO₃H (aromat.), OH + Substituent 1. Ordnung in m-Stellung,

OH + Substituent 2. Ordnung; Fall 4 (nur 2. Grades) ist verwirklicht bei p-Aminophenol, Protocatechualdehyd, Protocatechusäure, bei denen aus der Konkurrenz der Wrkkg. resultiert: *D*-Rk. + u. Eigenrk. — Für alle Fälle wird in Tabellen eine große Anzahl von Beispielen gegeben. — Vf. konnte mit der Rk. z. B. Resorcin (—, —) von Brenzcatechin (+, +) u. Hydrochinon (+, +), ferner Phenylalanin (+, —) von Tyrosin (+, +) u. 1-β-(3,4)-Dioxyphenyl-α-aminopropionsäure unterscheiden (+, +). Es werden noch weitere Beispiele u. Möglichkeiten für die Unterscheidung von Verschiedenheiten der Konst. gegeben. Zusammenfassend wird gesagt, daß bei Fall 1, 1. Grades es sich um chem. indifferente Stoffe handelt, bei Fall 1, 2. Grades um sich neutralisierende; bei Fall 2 scheint die Melaninbildung an die Ggw. eines phenol. OH gebunden zu sein; bei Fall 3 sind die zu einer Eigenrk. nicht befähigten Gruppen sauer oder basisch, scheinen also die Wrkkg. des Fermentes zu hemmen. — Es wurde das V. einer *Katalase* im Raupenblut nachgewiesen. — Bei der Einw. des Raupenblutes auf Chromogen + O₂ bildet sich keine additive Vorstufe. — KOH wurde durch Hühnereiweiß oder Al(OH)₃ auf Filtrierpapierstreifen fixiert. Diese künstlichen Prüfstreifen gaben mit *D* oder mit Brenzcatechin, nicht aber mit Tyrosin eine der B. von Melanin ähnliche Rk. (Fermentforschung 8. 1—41.)

A. R. F. HESSE.

Hans Schmalfuß und **Hans Werner**, *Studien über die Bildung von Pigmenten*. II. (I. vgl. vorst. Ref.) Beim Vers., den Nachweis von O₂ anstatt mit *D* mit Brenzcatechin, Hydrochinon, p-Aminophenol oder Protocatechualdehyd vorzunehmen, wurde gefunden, daß diese Verbb. wesentlich unempfindlicher sind. — Die künstlichen Prüfstreifen, die noch am wirksamsten durch Tränken von Filtrierpapier mit 10% ig. Lsg. von CoSO₄ + 3% ig. NaOH u. Fixieren (noch feucht) mit 8% ig. bas. Al-Acetat hergestellt werden, sind wesentlich weniger empfindlich als Raupenblutstreifen. — 1-β-(3,4)-Dioxyphenyl-α-aminopropionsäure (= *D*) ist in organ. Lösungsm. wl. Glycerin u. Methyl-n-nonylketon lösen in der Hitze. Die B. von Melanin erfolgt nur in Ggw. von W. — Säuren hemmen infolge Schädigung der Oxydase die *D*-Rk.; Alkali macht das Ferment nicht wieder wirksam. — Basen schädigen das Ferment wenig; sie bilden in einer Lsg. von *D* soviel Melanin, daß die Konz. von *D* nicht mehr zur Schwärzung der Prüfstreifen ausreicht. — Optimale Temp. des zwischen 0° u. 70° wirkenden Fermentes liegt bei etwa 40°. Durch Erhitzen über 74° kann man die Oxydase u. die Katalase inaktivieren; es wirkt aber dann noch ein zweiter melaninbildender, hitzebeständiger Körper, dessen Wrkkg. bei 50—60° beginnend bis zur Temp. von 100° stetig ansteigt. — Licht beeinflußt die *D*-Rk. nicht. — *Oxydase* u. *Katalase* werden beim Altern der Prüfstreifen wirksamer. Dabei ändert sich die Empfindlichkeit der Katalase gegen H₂SO₄ nicht, sie wird in 1/100-n. H₂SO₄ unwirksam. — Streifen, auf denen schon B. von Melanin stattgefunden hat, haben keine Wrkkg. auf H₂O₂ mehr. — Die Asche des Blutes der Raupe von *Agrotis pronuba* enthält Mg⁺⁺ u. Spuren von K⁺ u. Na⁺. (Fermentforschung 8. 116—134.)

A. R. F. HESSE.

Hans Schmalfuß, *Über die fermentative Pigmentbildung als Untersuchungsmittel für die Systematik*. (Vgl. vorst. Ref.) Das Studium der fermentativen Melaninbildung wird gemeinsam mit **Hans Werner** auf andere Insekten u. den Menschen ausgedehnt. Die untersuchten Tiere lassen sich in 2 Gruppen einteilen, von denen die der ersten eine hitzebeständige u. eine durch Hitze zerstörbare zur B. von Melanin aus *D* befähigte Komponente haben, während die der zweiten Gruppe nur den hitzebeständigen Anteil haben. Zur ersten Gruppe gehören *Agrotis pronuba* (Hausmutter, Raupe) *Cimex variabilis* (Gr. Birkenblattwespe, Larve), *Tenebrio molitor* (Mehlkäfer, Larve), *Tegenaria domestica* (Hausspinne), zur zweiten Gruppe *Aeschna* (Wasserjungfer, Larve), *Rabdophaga salicis* (Gallmücke der Weide, Larve), *Ceratopsyllus Canis* (Hundefloh, Imago), *Cancer pagurus* (Taschenkrebis) u.

Homo sapiens (Germanische u. Chinesische Lymphe, deren Wrkg. äußerst schwach war, zeigten keinen Unterschied). Den Übergang zwischen beiden Gruppen bilden *Periplaneta americana* u. australasische (amerikanische bzw. indische Schabe, Imago) sowie *Meconema varium* (Langfühlerschrecke). *Katalase* haben nur die Tiere der ersten Gruppe u. in geringerem Maße die der Übergangsformen. — Bei den 168 untersuchten Verbb. zeigte sich, daß im Gegensatz zu dem früher (l. c.) beschriebenen Blut von *Abraxas* bei *Aeschna Meconema* u. *Tenebrio* die NO_2 u. NH_3 -Verbb. die D-Rk. nicht hemmen bzw. bei *Aeschna* die Hemmung durch NH_3 in einzelnen Fällen fortfällt, daß bei *Cimbex* durch Monochloressigsäureäthylester die D-Rk. gehemmt wird u. daß bei *Tenebrio* Phenol eine starke, Phenylalanin eine schwache Eigenrk. gibt. — *Lumbricus terrestris* (Regenwurm) gab die D-Rk. nicht, *Cancer pagurus* (Taschenkrebs) erst bei höherer Temp. Die geprüften Apterygoten gaben bei der D-Rk. keine Färbung. *Aeschna*, *Meconema*, *Rabdophaga*, *Caratopsyllus* enthielten wenig, die anderen Insekten reichlich Ferment. Innerhalb der Ordnung *Lepidoptera* (Schmetterlinge) war kein Unterschied der Fermentmenge. — An verschiedenen alten Eiern von *Dendrolinus pini* (Kiefernspinner) wurde festgestellt, daß der Fermentgehalt mit zunehmendem Alter steigt. Zwischen 10 Tage alten Schmetterlingseiern u. Raupen war kein wesentlicher Unterschied zu bemerken, ebenso bei jungen Spinnen u. schlüpfreifen Eiern von *Tejenaria*. — Auch Schmetterlingspuppen enthalten Ferment. (Fermentforschung 8. 86—115. Hamburg, Univ.) A. R. F. HESSE.

D. Rywosch, *Über die Beziehungen zwischen „Katalase“ und autoxydablen Substanzen nebst einigen Bemerkungen über Tyrosinase*. Es wird die Angabe von ZIEGER (Biochem. Ztschr. 69. 39; C. 1915. I. 1174) bestätigt, daß die Hämolymphe des Käfers *Dytiscus marg.* H_2O_2 stark katalysiert, während diejenige von *Hydrophilus* nicht oder nur schwach wirkt; dem entspricht der Chromogengehalt der Lymphe des ersten Käfers. — *Hydrophilus* besitzt kein Chromogen, wohl aber eine Tyrosinase, die nicht nur auf Tyrosin, sondern auch auf Adrenalin wirkt. — Gleichzeitig mit der Wrkg. der *Tyrosinase* kann Entfärbung von Methylenblau beobachtet werden. — Es ist möglich, daß das Chromogen mit Adrenalin identisch ist, da eine Ähnlichkeit der Färbung u. die gleiche Einw. auf die Pupille beobachtet wurde. (Fermentforschung 8. 48—51. Warschau, Neucki-Inst. f. exper. Biologie.) A. R. F. HESSE.

Ambard und Vaucher, *Ausscheidung der Amylase durch die Niere*. (Vgl. AMBARD u. WOLF, C. r. soc. de biologie 90. 786; C. 1924. I. 2793.) Die Ausscheidung der Amylase erfolgt weder nach dem Typus der Diffusion (A., Chlf., Aceton), noch nach demjenigen der Sekretion (Harnstoff), sondern nach einem eigenen, wohl mit der kolloiden Natur des Ferments zusammenhängenden. Erhebliche Zunahme des Harnvol. läßt die Menge der ausgeschiedenen Diastase ganz unbeeinflusst, u. große Schwankungen des Gehaltes im Blute verursachen nur unbedeutende Änderungen der in 24 Stdn. ausgeschiedenen Menge. Es muß ein besonderer Transport durch die Nierenzellen ohne Konzentrationsarbeit stattfinden. (Scalpel 76. 837—41. 1923; Ber. ges. Physiol. 26. 442—43. 1924. Ref. GUGGENHEIMER.) SPIEGEL.

J. Broekmeyer, *Über die Wirkung des Cocains und des Strychnins auf einige Organlipasen*. (Vgl. S. 346.) Nierenlipase ist wie Leberlipase (l. c.) unempfindlich gegen Cocain u. Strychnin. Im Gemisch mit Serumlipase bleibt diese Unempfindlichkeit erhalten. — Erythrocytenlipase ist gegen Atoxyl, Chinin, Cocain u. Strychnin unempfindlich. Ggw. von menschlichem Serum ändert hieran nichts. — Pankreaslipase wird auch von großen Mengen Cocain nicht beeinflusst; gegen Strychnin verhält sich Pankreaslipase etwa wie Serumlipase: größere Dosen hemmen. Im Gemisch mit Serumlipase scheint Pankreaslipase maximal gehemmt zu werden. Da diese Hemmung geringer wird, wenn man das Serum vorher 1 Stde. auf 60°

erhitzt, scheint es möglich, daß die „Antisteapsinwirkung“ von einem wirklichen Antiferment ausgeht. — Für diagnost. Zwecke werden die Vergiftungen der Lipasen durch Alkaloide wohl kaum dienen können. (Klin. Wchschr. 3. 1526—28. Utrecht, Medizin. Klinik.)

A. R. F. HESSE.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Robert Newton, *Beziehung der kolloidalen Eigenschaften des Winterweizens zu dem Frostwiderstand*. Bei Fortsetzung früherer Unterss. (Journ. Agric. Science 12. 1; C. 1922. III. 386) fand Vf., daß der „Imbibitionsdruck“, d. h. der Druck, bei welchem bei gegebenem Feuchtigkeitsgehalt keine weitere Fl. aus dem Pflanzengewebe ausgepreßt wird, einen Maßstab für die Beurteilung der Winterfestigkeit des Weizens abgeben kann. Das Vol. der aus frostgehärteten Blättern ausgepreßten Fl. stand im umgekehrten Verhältnis zu der Winterfestigkeit der betreffenden Weizensorten. Bei ungehärteten Blättern konnten keine Beziehungen zwischen dem Imbibitionsdruck u. der Winterfestigkeit festgestellt werden. In den winterharten Varietäten des Weizens scheinen die Feuchtigkeitsgehalte geringeren Schwankungen bei veränderlichen Witterungsverhältnissen unterworfen zu sein als in den gewöhnlichen Weizensorten. Zum Teil kann dies durch die kolloidalen Eigenschaften der Pflanzensäfte erklärt werden, da nach früheren Unterss. (Proc. of the soc. f. exp. and med. 19. 356; C. 1923. II. 5) die Menge der hydrophilen Kolloide in den Preßsäften der Härte der Blätter direkt proportional war. (Journ. of agric. Science 14. 178—91. Edmonton, Canada.)

BERJU.

H. G. Derx, *Der oxydative Abbau von Fetten durch Schimmelsporen*. Vf. hebt die Analogie hervor, die zwischen den fermentativen u. oxydativen Prozessen der Mikroorganismen, höherer Pflanzen u. Tiere besteht. Durch die B. von Methylketonen beim Abbau der Fettsäuren durch Schimmel wird bewiesen, daß diese Oxydation, auch hier am β -C-Atom angreift. Die Fettsäuren, bis einschließlich *Myristinsäure* werden auf dem Schimmelmycelium adsorbiert u. verhindern dessen respirator. Funktionen mehr oder weniger. Hierdurch geht die Oxydation dieser Fettsäuren nicht weiter als bis zu der entsprechenden β -Ketonsäure, die dann zerfällt in CO₂ u. ein Methylketon. Demnach erfolgt die B. der Ketonen nur unter ungünstigen Verhältnissen; es sind keine n. Zwischenprodd. bei dem oxydativen Abbau der Fette. Die Ketonbildung kann, mit Ausnahme von *Oospora lactis*, bei fast allen Schimmelarten auftreten. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 545—58. Delft.)

K. WOLF.

Emil Abderhalden, *Versuche über den Einfluß der Züchtung von Hefe auf Galaktose auf die Vergärbarkeit dieses Kohlenhydrats durch diese*. (Vgl. WILLSTÄTTER u. SOBOTKA, Ztschr. f. physiol. Ch. 123. 176; C. 1923. I. 464.) Setzt man Hefezellen, welche Galaktose nur langsam angreifen, zu einer Galaktoselsg., so setzt die Gärung sehr träge ein, um dann mit längerer Dauer des Vers. immer stärker zu werden. — Auf Galaktose gezüchtete Hefe vergärt eine Galaktoselsg. sofort. Die Gärgeschwindigkeit wächst dabei bedeutend. — Züchtung der Hefe auf anderen Kohlenhydraten hat keinen Einfluß auf die Galaktosevergärung. — In der Gärflüss. treten bei Galaktosegärung keine diese Gärung beschleunigenden Stoffe auf. — Es scheint die durch Züchtung auf Galaktose erhöhte Gärfähigkeit durch eine Vergrößerung der Fermentmenge verursacht zu sein. (Fermentforschung 8. 42—47. Halle, Univ.)

A. R. F. HESSE.

J. Howard Mueller und **Joseph Tomcsik**, *Die chemische Natur von aus Hefe bereitetem Restantigen*. Ebenso wie aus Bakterien (vgl. ZINSSER u. PARKER, Journ. Exp. Med. 37. 275; C. 1923. I. 1142) kann aus Hefe ein Restantigen, durch die Präcipitinprobe erkennbar, gewonnen werden. Es scheint mit dem „Hefegummi“ von SALKOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 497) ident. zu sein, doch enthielten

die reinsten Präparate immer noch etwas N u. P. Die Substanz ist kein Antigen im Sinne der B. von Antikörpern. (Journ. Exp. Med. 40. 343—52. New York, Columbia Univ. Boston, HARVARD Med. school.) SPIEGEL.

Eg. Tierphysiologie.

James A. Hawkins, *Das Säure-Basengleichgewicht des Blutes normaler Meerschweinchen, Kaninchen und Ratten*. Mittels der früher (Journ. Biol. Chem. 57. 493; C. 1923. IV. 1001) beschriebenen Methode angestellte Unterss. zeigten bei Kaninchen u. besonders bei Meerschweinchen sehr erhebliche Schwankungen des Säure-Basengleichgewichtes nicht nur zwischen verschiedenen Individuen, sondern auch von Tag zu Tag bei denselben Tiere. Dagegen wurden bei Ratten recht konstante Verhältnisse bzgl. p_{H} u. CO_2 -Gehalt des Blutes gefunden. Es wird darauf hingewiesen, daß die Ratte auch verhältnismäßig konstante Körpertemp. hat, das Meerschweinchen viel wechselndere u. daß das Kaninchen auch hierin zwischen jenen beiden steht. (Journ. Biol. Chem. 61. 147—55. ROCKEFELLER Inst. f. Med. Res.) SPIEGEL.

Klothilde Gollwitzer-Meier, *Abhängigkeit der Erregbarkeit des Atemzentrums von dem Gleichgewicht bestimmter Ionen im Blut*. Verss. am Kaninchen zeigen die Erregbarkeit des Atemzentrums abhängig von dem Quotienten:

$$\frac{[\text{HPO}_4^{''} + \text{H}_2\text{PO}_4'] [\text{K}^+]}{[\text{Ca}^{++}] [\text{Mg}^{++}]}$$

Zunahme der $\text{HPO}_4^{''}$, $\text{H}_2\text{PO}_4^{'}$ u. K-Ionen erhöht sie, ebenso Abnahme von Ca-Ionen, während Zunahme der Ca- u. Mg-Ionen sie vergrößert. Der Einfluß von Ca bleibt bei alkal. Rk. des Blutes u. bei vorheriger Infusion von Oxalat aus. Das Phosphat wirkt wahrscheinlich nur indirekt durch Änderung der Ca-Dissoziation. Das Gleichgewicht der genannten Ionen beeinflußt die Rk. des Atemzentrums auf eine bestimmte $[\text{H}^+]$. — Intravenöse Infusion von MgCl_2 , CaCl_2 u. NaCl hat Säurewrkg., bewirkt Verdrängung von CO_2 aus den Alkaliverbb. (Biochem. Ztschr. 151. 54—83. Greifswald, Univ.) SPIEGEL.

F. Lipmann und J. Planelles, *Blutzuckerkurven nach intravenöser Einspritzung von α -, β - und α, β -Glucose beim Kaninchen*. Soweit die in Tabellen wiedergegebenen Verss. Schlüsse zulassen, verhalten sich α - u. β -Glucose hinsichtlich des Grades u. der Dauer der nach der Einspritzung eintretenden Hyperglykämie gleich, wenn auch die Mittelwerte für β ein wenig höher liegen. Nach Einspritzung der gewöhnlichen (Gleichgewichts-)Glucose wurden dagegen etwas höhere Steigerungen u. eine gewisse Verlängerung ihrer Dauer beobachtet. (Biochem. Ztschr. 151. 98 bis 101. Amsterdam, Univ.) SPIEGEL.

A. Stasiak, *Hypoglykämie und Tierpassage*. Im Gegensatz zu den Befunden von COLLIP (Journ. Biol. Chem. 58. 163; C. 1924. I. 928) bei mit pflanzlichem Glucokinin gespritzten Tieren konnte Vf. im Blute von mit *Insulin* gespritzten Tieren keinen Faktor nachweisen, der im Tierpassagevers. hypoglykäm. wirkte. Ebenso negativ verliefen Passageverss. mit *Guanidin*. Nach *Hydrazinsulfat* scheint dagegen das Blut der behandelten Kaninchen fähig, anderen Kaninchen subcutan injiziert, eine Hypoglykämie hervorzurufen. (Biochem. Ztschr. 151. 84—89. Budapest, Univ.) SPIEGEL.

Léon Blum und Axel Looft, *Hypocalcämie bei gewissen diarrhöischen Zuständen. Erklärung der therapeutischen Wirkung von intravenösen CaCl_2 -Injektionen*. Bei gewissen chron. Durchfällen, besonders bei Tuberkulösen mit solchen, zeigte sich sehr niedriger Gehalt des Blutes an Ca. Daraus könnte sich die günstige Wrkg. von CaCl_2 -Injektionen bei hartnäckigen Diarrhöen verschiedener Art, besonders im Verlaufe der Darmtuberkulose, erklären. (C. r. soc. de biologie 91. 194—95. Straßburg, Med. Klin. B.) SPIEGEL.

O. W. Barlow und **M. M. Ellis**, *Wirkung doppelter Nebennierenektomie auf die Blutgerinnungszeit bei Katzen*. Durch die Entfernung der beiderseitigen Nebennieren wurde die Gerinnungszeit des Blutes beträchtlich verkürzt, um so mehr, je näher dem Tode die Tiere waren. Die Kurven dieser Verkürzung gingen, sobald die nach der Operation einsetzende Hyperglykämie abgeklungen war, denen des Blutzuckerhaltes parallel. Sie standen im Gegensatz zu den durch die Narkose u. den operativen Eingriff an sich bedingten Erscheinungen bei Kontrolltieren. Dagegen zeigte sich ein ähnlicher Parallelismus zwischen Blutzucker u. Gerinnungszeit bei durch *Insulin* oder *Barbital* hervorgerufener Hypoglykämie. (Amer. Journ. Physiol. **70**. 58—67. Columbia [Mo.], Univ. of Missouri.) SPIEGEL.

C. Heymans, *Biologische Demonstration der Bindung der Kationen durch die roten Blutkörperchen des Kaninchens*. Die charakterist. Rkk. der Ca- u. K-Ionen gegenüber dem isolierten Froschherzen zeigen sich in geringerem Maße bei Lsgg., die mit Erythrocyten des Kaninchens in Berührung waren, mit solchen aus defibriniertem sowohl als aus durch Novirudin ungerinnbar gemachtem Blute u. auch aus ganz frischem Herzblute. Abgabe einer Substanz, die die Wrkg. der beiden genannten Ionen hindert, seitens der Körperchen, ist unwahrscheinlich, einfache Adsorption an die Körperchen gleichfalls (Tierkohle wirkt nicht im gleichen Sinne). Vf. nimmt eine chem. Bindung der Ionen an die Globuline an, wofür auch spricht, daß Eialbumin sowie Serum u. Plasma von Novirudinblut in gleichem Sinne, wenn auch schwächer wirken. Erythrocyten von Katze u. Mensch hatten die Wrkg. nicht, was Vf. mit den charakterist. Unterschieden in der Permeabilität für gewisse Zucker in Verb. bringt. (Arch. internat. de pharmacol. et de thérap. **28**. 437—43. Wien, Univ.; Ber. ges. Physiol. **26**. 439—40. Ref. WACHHOLDER.) SPIEGEL.

D. Acél und **L. Lorber**, *Über Hämolyse in hypertonen Salzlösungen und ihren Mechanismus*. Alle stark hypertone Salzlsgg. außer denen, die in der Hofmeisterschen Reihe auch schon physiol. inakt. Anionen enthalten, hämolysieren die roten Blutkörperchen. Die Reihenfolge der verschiedenen hypertonen Salzlsgg., welche dasselbe Kation enthalten, entspricht bzgl. ihrer hämolyt. Wrkg. vollkommen der Hofmeisterschen Quellungsreihe. Bei Salzen mehrwertiger Metalle spielt auch das Kation eine wichtige Rolle. Bei äquimolekularen Salzlsgg. einwertiger Metalle mit demselben Anion treten verschiedene Grade der Hämolyse auf, was auf die spezif. Eigenschaft einzelner Kationen zurückzuführen ist. (Biochem. Ztschr. **147**. 557—62. Budapest, Krankenh. d. jüd. Gem.) WOLFF.

Rebekah Gibbons, *Über die spezifisch-dynamische Wirkung von Eiweißstoffen bei mageren und dicken Individuen (Hunden)*. Bei einem mageren Hunde zeigte Fleischnahrung wesentlich stärkere spezif.-dynam. Wrkg. als bei einem dicken. (Amer. Journ. Physiol. **70**. 26—28. Univ. of Chicago.) SPIEGEL.

Lesné und **Vagliano**, *Erzeugung einer Kuhmilch mit antirachitischen Eigenschaften*. Eine Milchkuh erhielt zum täglichen Futter eine Zulage von Extrakt aus 500 g Lebertran. Die aus der Milch dieser Kuh gewonnene Butter war sehr reich an Lecithin u. an wachstumsförderndem Vitamin, enthielt ferner einen antirachit. Faktor, verschieden von Vitamin A, der bei experimenteller Rattenrachitis vorbeugend u. heilend wirkt. Die Milch scheint auch bei noch in Entw. begriffener Kinderrachitis einen gewissen Heilwert zu besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **179**. 539—41.) SPIEGEL.

G. Mouriquand, **Paul Michel** und **M. Berheim**, *Neue Untersuchungen über die Sensibilisierung des Meerschweinchenorganismus für C-Avitaminose*. Vf. haben früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **178**. 1098) gezeigt, daß eine erste Erkrankung an akutem experimentellem Skorbut das Meerschweinchen für eine folgende Karenz gleicher Art empfindlicher macht. Es wird jetzt durch längere Zeit nach Heilung vom ersten Anfall angestellte Verss. gezeigt, daß diese Sensibilisierung allmählich

schwindet, u. zwar parallel dem Verschwinden der durch die erste Behandlung verursachten Gewebsschädigungen. Es handelt sich also nicht um eine Sensibilisierung im eigentlichen Sinne, sondern um anatom. Defekte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 541—43.) SPIEGEL.

A. B. Hertzman und **H. C. Bradley**, *Untersuchungen über Autolyse. XI. Beziehung des isoelektrischen Punktes zur Verdaulichkeit.* (Vgl. SEVRINGHAUS, KOEHLER u. BRADLEY, Journ. Biol. Chem. 57. 163; C. 1923. III. 1531.) Verss. mit verschiedenen, dem Leberbrei bei verschiedenem p_{H} zugesetzten Eiweißkörpern lassen nahe Beziehungen zwischen dem krit. Punkte, d. h. dem p_{H} -Werte, bei dem die Hinderung der Autolyse durch den betreffenden Eiweißkörper einsetzt, u. dem isoelektr. Punkte erkennen, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht: (Erste Zahl isoelektr. Punkt, zweite krit. Punkt, in p_{H} ausgedrückt): Eialbumin 4,8, 5,0; Erioglobulin 5,2, 5,3; Serumglobulin 4,4, 4,8; Serumalbumin 4,7, 5,0; Edestin 6,9, 7,0 (?). (Journ. Biol. Chem. 61. 275—87. Madison, Univ. of Wisconsin.) SPIEGEL.

Minoru Sano, *Beitrag zum Studium der Resorptionsart von Cholesterin.* Vf. schließt aus seinen Verss. an Hunden mit Chylusfistel, daß gute Resorption von Cholesterin nur in Ggw. von Fettsäuren zustande kommt, daß es sonst weder frei noch als Ester die Darmwand durchdringt. Bei Ggw. von Fettsäuren wird es während der Resorption größtenteils verestert. (Tōhoku Journ. of exp. med. 4. 417—25. Sendai, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 430—31. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Ph. Schwartz, **R. Baer** und **J. Weiser**, *Histologische Untersuchungen über den Eisenstoffwechsel im frühen Säuglingsalter.* Beladung von Milz u. Leber, besonders der Kupfferschen Sternzellen mit Fe als Zeichen einer Mobilisierung des Fe-Stoffwechsels fand sich in ersten Anzeichen schon bei Kindern, die totgeboren oder bis 3 Tage am Leben geblieben waren, maximal zwischen 1 u. 2 Monaten, nach 3 Monaten abnehmend, nach 5 Monaten nicht mehr. Die Mobilisierung wird auf Untergang von Blutkörperchen bei der Geburt zurückgeführt. (Ztschr. f. Kinderheilk. 37. 167—91. Frankfurt a. M., Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 427. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

W. H. Dickson und **M. T. Wilson**, *Die Kontrolle der Motilität des menschlichen Magens durch Arzneimittel und andere Mittel.* Die Magenbewegungen können vollständig oder teilweise durch heftige Übungen, Steigerung des CO_2 -Gehaltes der Atemluft oder sehr große Dosen von NaHCO_3 gehemmt werden. Sie sind gesteigert bei erzwungenem starkem Atmen u. (nicht so stark) durch sehr große Dosen von NH_4Cl . Für diese Hemmungen u. Förderungen sind Änderungen in der CO_2 -Spannung des arteriellen Blutes verantwortlich. Hemmung erfolgt auch nach starkem Rauchen u. bisweilen nach subcutaner Adrenalininjektion. Vermehrung folgt stets der Verabreichung von Kaffee, Whisky oder Strychnin in den üblichen Dosen u. nach sehr großen Gaben von MgO . Insulin steigert die Magenbewegungen stark. Die pharmakolog. Wrkg. therapeut. Dosen von Alkali bleibt dunkel. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 24. 33—51. Toronto, Univ.) WOLFF.

C. Neuberg und **A. Gottschalk**, *Weitere Untersuchungen über die Entstehung von Acetaldehyd in tierischen Organen (Acetonleber).* (Vgl. S. 491. 492. Vgl. auch GOTTSCHALK, S. 346.) Durch Vorbehandlung von Kaninchenleber mit Aceton u. Ä. wurden Trockenpräparate gewonnen, die noch 3,1—3,9% vom O_2 -Verbrauche des frischen Organs aufwiesen. In Aufschwemmung dieser Acetonleber wurde B. von Acetaldehyd festgestellt, wie die Hemmung durch HCN erkennen ließ, durch einen obligat oxydativen Vorgang. Mit dem Dauermaterial wurde Anhäufung des Aldehyds auch ohne Abfangmittel festgestellt, n. zwar von ca. doppelt so viel, als die gleiche Menge (auf Trockensubstanz berechnet) des frischen Organs mit Abfangmittel liefert. Es dürfte also der Vorgang, durch den n. $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ weiter verarbeitet wird, beeinträchtigt sein. — Die Acetonleber vermag aus zugefügter Brenztraubensäure $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$ abzuspalten (Ggw. von Carboxylase). — Das nach den Unterss.

von WARBURG u. seinen Mitarbeitern vornehmlich Kohlenhydrate verbrauchende Tumorgewebe zeigt gegenüber n. Zellen vermehrte B. von $\text{CH}_3\text{-CHO}$. (Biochem. Ztschr. 151. 169—76. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exp. Therap. u. Biochem.) SPIEGEL.

Lucien Moréa, *Gewöhnung von Infusorien an verschiedene Dosen von Natriumchlorid*. Bei Übertragung der Süßwasserinfusorien *Paramecium* u. *Urostyla grandis* in NaCl-Lsgg. verschiedener Konz. lassen sich die NaCl-Gaben folgendermaßen einteilen: 1. Sofort u. dauernd günstige. — 2. Sofort günstige, die es nicht bleiben. — 3. Günstige mit Übergang über krit. Punkte (Anpassung). — 4. Ungünstige. Am häufigsten ist Fall 3, wobei die krit. Punkte nach kürzerer oder längerer Zeit eintreten können. Die Rkk. der Tiere in günstigen Konz. sind rasch u. ziemlich lebhaft. — Bei Meeresinfusorien wurden ähnliche Verhältnisse gefunden. (C. r. soc. de biologie 91. 169—71. Paris, Sorbonne.) SPIEGEL.

H. H. Dale, *Fortschritte und Aussichten der Chemotherapie*. Übersichtsvortrag. (British Medical Journal 1924. II. 219—23. Chemistry and Ind. 43. 932—40.) WOLFF.

Eugen Goldenberg, *Wirkung von Salzsäure auf die spontanen Kontraktionen des isolierten Froschmagens*. (Vgl. S. 1823.) Der Charakter der Wrkg. von HCl auf den spontanen Rhythmus der glatten Muskulatur eines Froschmagens ist von der Konz. der Säure abhängig. In geringer Konz. wirkt HCl stimulierend u. meistens tonussenkend, in starker umgekehrt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 204. 641—44. Odessa, Univ.) WOLFF.

Byron M. Hendrix und Ava J. Mc Amis, *Durch Injektionen von Hydrazinsulfat bei Hunden erzeugte Alkalose*. HENDRIX u. SWEET (Journ. Biol. Chem. 55. 161) fanden hohes CO_2 -Bindungsvermögen im Blute hungernder Hunde mit Eckscher Fistel nach Pankreasektomie; diese Tiere zeigten dabei deutlich geringere Zuckerausscheidung als solche, bei denen nur das Pankreas entfernt war, u. Vff. nahmen deshalb an, daß auch andere Leberschädigungen, besonders solche, bei denen auch Hypoglykämie auftritt, mit Alkalose einhergehen. Solche Verhältnisse liegen bei Wrkg. von Hydrazin vor, nach dem auch UNDERHILL u. BAUMANN (Journ. Biol. Chem. 27. 151; C. 1917. I. 965) schon verminderte Acidität des Harnes gefunden haben. Innerhalb 24 Stdn. nach Injektion von 50 mg Hydrazinsulfat pro kg entwickelte sich bei hungernden Hunden eine Alkalose, die sich in Zunahme von pH des Blutplasmas u. des CO_2 -Bindungsvermögens des Gesamtplasmas zeigte, erst später, nachdem diese Änderungen schon deutlich ausgesprochen waren, trat Hypoglykämie ein. Einmal fand sich vermehrter NH_3 -Gehalt des Blutes, aber zu unbedeutend, um für das gesteigerte CO_2 -Bindungsvermögen eine Rolle spielen zu können. Das Verhältnis Na:Cl ist im Serum nach Hydrazin vergrößert, wofür offenbar bzgl. Minderung von Cl⁻ Verlust von Säure seitens des Magens verantwortlich ist. Ein Teil des Na-Überschusses kann außerdem dadurch bedingt sein, daß die Phosphate in saurerer Form als der im Blute vorkommenden ausgeschieden werden. (Journ. Biol. Chem. 61. 45—55. Galveston, Univ. of Texas.) SPIEGEL.

M. Loeper und G. Marchal, *Über die hypoleukopedetische und hypersekretorische Wirkung des Eserins*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 90. 560; C. 1924. I. 2287.) Eserin, wie auch *Pilocarpin* u. *Antipyrin* setzen die Leukopedese herab, letzteres in schwankendem Grade. In der sekretionsteigernden Wrkg. dieser Substanzen ist nur Eserin von konstantem Verh. Danach ist Eserin auch in bezug auf Leukopedese u. Magensekretion ein Antagonist des *Atropins*. *Adrenalin* hat eine gleichsinnige Wrkg. auf Leukopedese u. Sekretion, nach anfänglicher Senkung geringe Steigerung. (C. r. soc. de biologie 91. 544—45.) LEWIN.

P. Nicolle, *Pharmakodynamische Studie über einige trisubstituierte acyclische α -Glykole von hypnotischen Eigenschaften*. Es ist bereits durch Unterss. von TIFFENEAU u. DORLENCOURT (C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 1242. 176. 1343;

C. 1907. I. 726. 1923. III. 1118) bekannt, daß Aryldialkylglykole, $\text{Ar}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})\text{R}_2$, hypnot. wirken, dagegen fanden sie Methyl-diäthylglykol unwirksam. Vff. haben das Methyl durch höhere Alkyle ersetzt u. die erhaltenen Verbb. an Fischen u. an Säugetieren geprüft, u. zwar *Isopropyl-dimethylglykol*, *Isopropyl-diäthylglykol*, *n-Propyl-diäthylglykol*, *Isobutyl-diäthylglykol*, *Hexyl-diäthylglykol*, *Hexyl-dipropylglykol*, *Hexyl-butyl-diäthylglykol*, *Hexyl-dibutylglykol*. Diese Verbb. vermögen sämtlich hypnot. Wrkg. zu entfalten. Was ihren Grad anlangt, so ergab sich an Fischen ein einfaches Verhältnis, indem im allgemeinen die Wirksamkeit mit wachsendem C-Gehalt, zugleich mit zunehmender Löslichkeit in Öl bzw. abnehmender in W. steigt. Doch ist von den beiden Propyl-diäthylglykolen die Isoverb., obwohl in W. weniger l., weniger wirksam als die n-Verb. An Säugetieren (Maus u. Hund) konnten nur diejenigen Verbb. verglichen werden, die in W. genügend l. sind, um die wirksame Dosis in einem verhältnismäßig beschränkten Vol. Fl. verabreichen zu können (Ölsgg. geben keine brauchbaren Resultate). Unter den so untersuchten Glykolen mit < 12 C-Atomen ergaben sich dann ähnliche Beziehungen wie bei den Fischen, doch zeigte hier das Isopropyl-diäthylglykol dreimal stärkere Wrkg. als die isomere Verb. mit n-Propyl. (Bull. Sciences Pharmacol. 31. 433—42. Paris, Fac. de Pharm.)

SPIEGEL.

Luigi Tocco-Tocco, *Über die Wirkung des Bariumchlorids auf das Froschherz*. Wird das Herz nacheinander in Ringerlsgg. mit steigendem Gehalte an BaCl_2 gebracht, so entsteht erst Verstärkung u. Verlängerung der Systole, dann systol. Stillstand, der bei stärkster Konz. nicht reversibel ist. (Arch. internat. de pharmacodyn. et de thérap. 28. 349—65. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 26. 441. Ref. WACHHOLDER.)

SPIEGEL.

L. F. Shackell, Wayne Williamson, M. M. Deitchman, G. M. Katzman und B. S. Kleinman, *Die Beziehung von Dosis zu Wirkung*. Die Kontraktion von Arterienringstreifen ist in *Adrenalin*konz. von 0,4—0,8 : 1 Million fast die gleiche; bei Konz. 0,8—4,8 : 1 Million ruft der Anstieg in der Konz. etwa gleichen Anstieg in der Wrkg. hervor. Bei noch höheren Konz. geht mit dem Anstieg der Konz. die Zunahme der Kontraktion nicht mehr parallel; die Wirkungssteigerung wird geringer, bis dann das Maximum der Kontraktion erreicht ist. — Wenn man bei *Strychnin* das Verhältnis der Gabengröße zu der Zeit bestimmt, die auf einen bestimmten, stets gleichartigen Reiz bei Fröschen bis zum Auftreten des ersten Krampfes nötig ist, so zeigt bei den niedrigsten Dosen die Wirkungskurve einen relativ langsamen Anstieg, dann folgt bei steigenden Dosen eine steilere Zunahme, schließlich bei den höchsten Dosen wieder ein flacherer Anstieg. — Bei durchschnittlich 10 g schweren Fröschen konnte Atemstillstand nicht regelmäßig durch 2,5 mg *Chloralhydrat* hervorgerufen werden. 7,5 mg wirken relativ wenig stärker als 5 mg. Zwischen 7,5 u. 12,5 mg steigt die Wrkg. steil an, oberhalb 12,5 mg wird den Anstieg sehr flach; es besteht kein Unterschied in der Wrkg. von 15 bis 25 mg. Die Beziehungen zwischen Dosis u. Wrkg. werden etwa durch eine S-förmige Kurve ausgedrückt. (Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 24. 53—65. Western Res. Univ., Univ. of Utah, Univ. of Illinois.)

WOLFF.

F. Pharmazie. Desinfektion.

Ernst Darmstaedter, *Zur Geschichte des „Aurum Potabile“*. Vortrag über die Geschichte der Verwendung des Au als Heilmittel. (Chem.-Ztg. 48. 653—55. 678—80.)

JUNG.

B. E. Read, *Toxikologie in China*. Das „Hsi Yan Li“ ist das einzige wichtige Werk über forens. Medizin in China. Es enthält Abschnitte über giftige Tiere u.

vegetabil. Gifte, Solaneen-, Aconit- u. andere Gifte. (Pharmaceutical Journ. 113. 293—95. Peking, Univ. Med. College.) DIETZE.

G. Menzel, *Über Jotifixtableten*. Vf. hatte in Jotifixtableten (A.-G. für medizin. Prod., Berlin) freies, in Chlf. I. Jod festgestellt u. bezweifelt, daß der Jodgehalt der Tabletten konstant bleiben könnte. (Pharm. Ztg. 69. 837. Breslau.) DIE.

Ludwig Dávid, *Über den Alkaloidgehalt eines Infusum bezw. Decoctum Ipecocuanhae*. Durch Kochen (15 Min.) kann man bessere Präparate erhalten als durch Infundieren; ein Zusatz von 2—3 Tropfen HCl zu 1 g Wurzel macht das Prod. besonders wertvoll. Nach dem Filtrieren u. Auskühlen muß HCl mit NH_3 neutralisiert werden. Im Alkaloidgehalt ist kein Unterschied zwischen dem abgekochten u. dem infundierten Prod. zu ermitteln. Zusätze von Ligu. Ammon. anisat. u. NaHCO_3 beeinflussen den Alkaloidgehalt stark; die Wurzel darf mit NaHCO_3 zugleich weder infundiert noch gekocht werden, da hierbei bedeutende Alkaloidverluste eintreten. Wasserleitungswasser ist für Decocte unzulässig. — Auch die physiol. Best. ergab, daß ein Prod. mit HCl mehr Alkaloide enthält als ein in 15 Min. ohne HCl erzeugtes. (Pharm. Ztg. 69. 899—901. Szeged, Univ., pharm. Inst.) DIETZE.

Harold Ward Dudley, *Insulin vom Stockfisch*. Die direkte Anwendung von Pikrinsäure auf das Inselgewebe. Man sammelt die Organe in gesätt. Lsg. von Pikrinsäure, zerkleinert u. zerreibt sie, filtriert, extrahiert das Gewebe mit 75%ig. wss. Aceton u. verwandelt das Pikrat des Insulins in HCl-Salz. — Die Haltbarkeit der Organe u. Ausbeute sind sehr gut. (Biochemical Journ. 18. 665—68. Hampstead, Nat. Inst.) MÜLLER.

H. Mentzel, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften*. *American-Skin-Food*, wohlriechende, weiße Salbe; *Antipillox*, eine Salbe zur Entfernung von Haaren; *Aspazin* „Berna“ ist ein Spasmolytikum; *Bioklein-Medizinalweine* aus Getreidekeimen durch Vergären mit gewissen Saccharomyceten, die auch in stark N-haltigem Mittel gären; *Cleol* ist ein Wundschutz; *Digibaine Degloude* ist Lsg. von Digitalin u. Ouabain in Glycerin-A., 15 Tropfen enthalten 0,1 mg jenes u. 0,2 mg dieses; *Isaminblau*, Farbstoff bei Tumoren; *Markasitseife* enthält 5% BiOCl u. neutrale überfettete Seife; *Natibaine*, 15 Tropfen enthalten 0,1 mg Digitalin de Nativelle u. 0,2 mg Ouabain; *Nova-Faex*, Trockenhefepreparat für Furunkulose; *Ouabain Arnaud*, kristallisiertes Glykosid aus *Strophantus gratus*, als Lsg. in Ampullen zu 0,25 mg u. in Tabletten zu 0,1 mg; *Pankreas-Dispertsalbe* zur örtlichen Behandlung eitriger Hautgeschwüre; *Quinicardin* sind Tabletten zu 0,2 g Chinidinsulfat; *Riabinden*, aus Papier, besonders elast., reiß- u. zugfest; *Roboleine* aus Knochenmark, Malzextrakt, Eigelb u. neutralisiertem Zitronensaft; *Solubaine Arnaud*, 1%ig. alkoh. Strophantinslg.; *Spironal* (nicht Spirosal!) ist Na-Bi-Nitrat in gebrauchsfertiger Lsg. (1 cem 0,01 u. 0,02 g Bi) zum Einspritzen bei Syphilis; *St. Kilians Spezialtee*, gegen Gallenleiden; *Variophor*, bei Stoffwechselkrankheiten u. Frauenkrankheiten, Rheumatismus usw. (Pharm. Zentralhalle 65. 507—8.) RÜHLE.

J. A. W. Luck, *Zinkhypochlorit*. Trockene Zn-Hypochloritverb. wurden mit nutzbarem Cl_2 -Gehalt von 16,4 u. 17,96% dargestellt. A. Man reibt 25 g ZnO mit 300 cem W. im Mörser an, gießt die Suspension durch ein feinmaschiges Sieb u. leitet Cl_2 -Gas unter Kühlung auf 18—20° bis zur Sättigung ein. Die Fl. saugt man ab, entfernt das Filtrat, wäscht den Filtrerrückstand, bis kaum noch Geruch nach Cl_2 wahrnehmbar, u. trocknet im Heißwassertrockenschrank zwischen 40 u. 60°. B. Man reibt 25 g ZnO mit 50 cem 4-n. NaOH u. 250 cem W., verfährt wie oben, aber ohne Kühlung, so daß die Temp. kurze Zeit auf 48° steigt, u. trocknet im Schrank, in den letzten 8 Stunden bei 80°. B enthält etwas mehr (17,96%) Cl_2 . Die feuchten Zn-Hypochloritverb. verlieren ihr wirksames Cl_2 nach einigen Wochen. Bei Ggw. von OH^- bewirkt die Chlorierung eine Mischung von höherem Cl_2 -Ge-

halt. Reines Zn-Hypochlorit würde ein wichtiges therapeut. Mittel zur Behandlung von Augenkrankheiten sein. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 13. 710—12. Long Island City [N. Y.] DIETZE.

H. Schlee und **W. Thiessenhusen**, *Die Konzentration des Silberions in Lösungen von kolloiden und komplexen Silberpräparaten mit besonderer Berücksichtigung ihrer medizinischen Anwendung*. II. (I. vgl. S. 1114.) Es wurden weitere Ag-Präparate in der früher angegebenen Weise untersucht. Von ihnen gehören zur 1. Gruppe, in deren wss. Lsg. bei steigender Verdünnung die $[Ag^+]$ abnimmt, *Dispargen*, *Fulmargin* u. *Argobol*, zur 2. Gruppe, bei der die $[Ag^+]$ konstant bleibt, die *Silbersalvarsanbasen*, zur 3. Gruppe mit zunehmender $[Ag^+]$ *Kollargol*, *Jodkollargol* u. *Solargyl*. — Beim Eintauchen der Ag-Elektrode in W. oder andere Lösungsmm. entsteht, auch wenn die Lsgg. kein Ag enthalten, eine elektromotor. Kraft. Vers. mit Systemen Ag-W. u. Ag-Serum in Atmosphären von H_2 , O_2 , N_2 u. CO_2 , im Vergleich mit Luft zeigen, daß die in dieser vorhandenen Gase das Potential nicht wesentlich beeinflussen. Jene elektromotor. Kraft muß daher auf die elektrolyt. Lösungstension des Metalles zurückgeführt werden. (Biochem. Ztschr. 151. 27—42. München, Univ.) SPIEGEL.

Ward Baking Company, New York, übert. von: **Henry Adolph Kohman**, **Roy Irvin** und **Ernest Salathial Stateler**, Pittsburgh, *Enzyme*. Zu dem Kohlehydrat u. dem Protein, auf denen der Enzym bildende Pilz gewachsen ist, gibt man soviel Säure (Milchsäure), als zur Verhinderung des Wachsens von Faden ziehenden Organismen hinreicht u. das Wachsen des *Aspergillus oryzae* anregt. (E. P. 186924 vom 3/10. 1922, Auszug veröff. 29/11. 1922. A. Prior. 3/10. 1921.) KAUSCH.

Callender's Cable & Construction Company, Limited, Leigh, **Reginald Worth**, Springfield Mental Hospital bei Tooting, und **William Charles Smith**, Lowton, Lancashire, *Klebendes Band*. Die eine Seite des Bandes wird mit einer haftenden Schicht aus unvulkanisiertem Kautschuk, Kautschukharzen, Guayule, Pontianac, Balata, Guttapercha, Harzen u. Mineralseifen mit oder ohne Zusatz von Füllstoffen, die andere mit einer klebenden Schicht aus Kautschuk, der durch Walzen plast. gemacht ist, pflanzlichen, tier. oder mineral. Ölen, u. Füllstoffen, ZnO , überzogen. Den MM. kann man antisept. Stoffe wie Borsäure zusetzen. Es kann als *Klebpflaster* verwendet werden. (E. P. 180408 vom 18/2. 1921, ausg. 22/ß. 1922.) FRANZ.

G. Analyse. Laboratorium.

Ernst Murmann, *Kurze Bemerkungen aus der Laboratoriumspraxis*. IX. (VIII. vgl. Österr. Chem.-Ztg. 26. 141; C. 1924. I. 364.) An Stelle eines Sandbades empfiehlt Vf. bei Temp. über 180° ein *Metallbad* aus Sn u. Pb unter Zusatz von etwas Cd. — An Stelle eines Ölbad es eignet sich besser festes *Paraffin*. — *Klammern* zum Festhalten hochohritzer Kolben bekleidet man mit Bleiblech mit einer Zwischenschicht von Asbest. — Zur Herst. reinen Cs-Salzes, frei von Rb u. K, eignet sich das $CsNH_4SO_4$, wie es nach Fällung des $Al(OH)_3$ aus käuflichem Cs-Alaun erhalten wird. — Es wäre wünschenswert, wenn die *Reibekeulen* oben mit einem Knopf versehen würden. — Als *Verbindungsschläuche* beim Absaugen verwendet man am besten ganz dünne (3—4 mm lichte Weite, 1 mm Wandstärke) Schläuche. — Zur *Fettbest.* in der *Milch* eignet sich beim Soxhletverf. am besten *Kieselgur*. — Zur techn. *Fettsäure-Best.* in *Seifen* verwandte Vf. techn. Stearin als Zusatz statt Paraffin. (Österr. Chem.-Ztg. 27. 129. Freudenthal in Schlesien.) JUNG.

P. W. Cunliffe, *Eine gläserne Centrifugalpumpe*. Es wird eine ganz aus Glas hergestellte Vorr. beschrieben, mittels deren man die Zirkulation namentlich von

solchen Fl. in einem App. bewirken kann, welche eine chem. Einw. auf Metalle ausüben. (Journ. Scient. Instruments 1. 348—49. British Cotton Ind. Research Ass.) BÖ.

J. J. Manley, *Eine weitere Verbesserung der Sprengel Pumpe*. (Vgl. S. 1240.) Eine neuerliche Verbesserung der Pumpe besteht in der Anbringung eines Quecksilberfängers, welcher die B. von Luftsäcken verhindert. (Proc. Physical Soc. London 35. 137—39. 1923.)

BECKER.

Ludwig Moser und **Wladimir Maxymowicz**, *Erfahrungen über die Verwendbarkeit der Glasfiltertiegel in der Gewichtsanalyse*. Bei den Glasfiltertiegeln stellt sich das Temp.-Gleichgewicht viel langsamer ein als bei einem Goochtiegel. Man kann das Abwarten vermeiden, wenn man immer angenähert gleich lang abkühlen läßt. Gegen Säuren u. Phosphatlsgg. sind die Tiegel unempfindlich, Alkalien u. Na₂S-Lsg. greifen an. BaSO₄, HgS oder ähnlich wl. Stoffe sind schwer aus den Tiegeln zu entfernen. Vf. geben eine Zusammenstellung der Ndd., die sich mit Vorteil in Glasfiltertiegeln filtrieren lassen. Von CdNH₄PO₄·xH₂O konnte eine definierte Phase nicht erhalten werden, auch Zn u. Mn konnten nicht als Metallammonphosphate zur Wägung gebracht werden. (Chem.-Ztg. 48. 693. Wien, Techn. Hochsch.)

JUNG.

Ferdinand Kryz, *Über Porenvolumermittlungsmethodik und eine Porositätsbestimmungsmethode für Schlempekohle, Spodium und verwandte Körper*. Vf. erörtert das Verf. der Ermittlung der Porosität bei Bodenproben. Bei Brot ermittelt man das Vol. durch die W.-Verdrängung eines mit Paraffin überzogenen Stückes u. eines luftfrei gekneteten gleich großen Stückes. Bei Schlempekohle bestimmt man die Verdrängung unter Hg oder in Stanniol eingehüllt in Petroleum u. die des gepulverten Stückes. Aus der Differenz des Vol. des ganzen Stückes u. des gepulverten ergibt sich das Porenvolumen. (Österr. Chem.-Ztg. 27. 135—36.) JUNG.

E. A. Baker, *Ein bequemes photoelektrisches Photometer und Densitometer*. Ein kurzperiod. Elektrometer mit einer ungewöhnlich langen Skala, dessen Ablesungen dem Verhältnis zweier Potentiale proportional sind, wird beschrieben. Es dient zur Konstruktion eines photoelektr. Photometers u. eines photoelektr. Densitometers, die beide von Batterieschwankungen unabhängig sind, so daß kleine Trockenelemente oder auch eine Dynamomaschine zur Erzeugung des hohen Potentials dienen können. (Journ. Scient. Instruments 1. 345—47. Edinburgh, Royal Observatory.) BÖTTGER.

Helene Gombos, *Über die Möglichkeit, permanganatoxydable Substanzen auf dem Wege der Spektrophotometrie zu bestimmen*. Unter Verwendung des nach MARTENS u. GRÜNBAUM modifizierten Königischen Spektrophotometers wurden die Absorptionsverhältnisse von KMnO₄-Lsgg. verschiedener Konz. u. bei verschiedener Schichtdicke festgestellt. Die an den Seitenflächen mattgeätzten Glasklötze, die zur Variierung der Schichtdicke in die Beobachtungsröhren eingesetzt werden, dürfen höchstens 1/2—1 Stde. darin belassen werden, da sonst an den Mattflächen Ausscheidung von MnO₂, also Änderung der Konz. eintritt. Die Reinigung dieser Glasklötze u. der Röhren muß mit größter Sorgfalt erfolgen. Bei Einhaltung dieser Kautelen zeigt sich, daß KMnO₄-Lsgg. tagelang gleichen Absorptionswert behalten, mit zunehmender Verdünnung keine Änderung in der Lichtabsorption erleiden u. streng dem Beerschen Gesetze folgen. Die molekulare Extinktion wurde im Mittel gefunden für: 625,5 μμ 176; 618,2 μμ 188; 607,0 μμ 208; 565 μμ 1306; 537,4 μμ 2088. (Biochem. Ztschr. 151. 1—6.)

SPIEGEL.

Helene Gombos, *Über die Unstimmigkeit in der Lage eines spektroskopisch und spektrophotometrisch bestimmten Absorptionsmaximums*. Im Anschluß an die Best. des Absorptionsverhältnisses von KMnO₄-Lsgg. (vgl. vorst. Ref.) wurde die Lichtextinktion einer Lsg. von genau bekannter Konz. auch in kurzen Raumintervallen längs einer möglichst langen Strecke des sichtbaren Spektrums bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß spektroskop. u. spektrophotometr. Best. eines Absorptions-

maximums keine ident. Werte liefern müssen, vielmehr erheblich voneinander verschiedene geben können, u. bestätigen somit die der Vf. erst nachträglich bekannt gewordenen Ergebnisse von WEIGERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 1496; C. 1916. II. 448). (Biochem. Ztschr. 151. 7—14. Budapest, Univ.) SPIEGEL.

Elemente und anorganische Verbindungen.

I. M. Koltthoff, *Die Mafanalyse von Hydrazin nach den Jod-, Bromat-, Jodat- und Permanganatmethoden.* (Vgl. S. 1832 u. BRAY u. CUY, S. 216.) Bei Ggw. von weniger als 1 g NaHCO₃ auf 25 ccm 0,1-n. Hydrazinsulfatlg. liefert die Best. von N₂H₄ mit Jod nach STOLLÉ (Journ. f. prakt. Ch. 66. 332 [1902]) auf schnellem Wege gute Resultate. Verwendung von Stärke als Indicator kann dabei nicht empfohlen werden. Wachsen der [H] wirkt ungünstig auf den Verlauf der Rk. — Bei Ggw. von genügend HCl kann N₂H₄ durch direkte Titration mit KBrO₃ bestimmt werden, wobei Indigo oder Methylrot als Indicator dienen. Ist die Säurekonz. zu gering, so finden Nebenrkk. statt (vgl. BROWNE u. SHETTERLY, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 53. [1908].) Die Best. von N₂H₄ mit Jodat nach JAMIESON (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 33. 352; C. 1912. I. 2070) verläuft bei Ggw. von HCl ebenfalls glatt. In saurer Lsg. muß die Best. von N₂H₄ mit KMnO₄ am Kp. ausgeführt werden. In alkal. Lsg. wird N₂H₄ ebenfalls vollständig von KMnO₄ oxydiert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2009—16. Utrecht, Univ.) JOSEPHY.

C. P. Jones, *Bestimmung der Schwefelverbindungen in trockenem Schwefelkalk.* Da bei der Unters. der als Fungicide dienenden CaS-Präparate in verd. Lsgg. Zerss. stattfinden, die die Genauigkeit der Best. der Monosulfide u. Thiosulfate beeinträchtigen, wurden vom Vf. 2 neue, auf folgenden Umsetzungen beruhende Unters.-Verf. ausgearbeitet. 1. CaSS_x + H₂O + CO₂ = CaCO₃ + H₂S + S_x, 2. CaSS_x + 2HCl = CaCl₂ + H₂S + S_x. 1. Über 0,5 g der trockenen Probe wird gereinigte CO₂ geleitet, bis alle Luft aus dem von der äußeren Luft abgeschlossenen Erlenmeyerkolben verdrängt ist, durch einen Scheidetrichter 50 bis 60 ccm W. zugegeben u. unter häufigem Umschütteln weiter CO₂ durchgeleitet bis aller H₂S, der in eine Na₂O₂-Lsg. geleitet wird, durch die CO₂ verdrängt ist. Zur vollständigen Oxydation des H₂S wird die Lsg. auf dem W.-Bade erhitzt, unter Zusatz von Methylorange mit HCl schwach angesäuert, durch Kochen H₂O₂ zers. u. die CO₂ ausgetrieben. In einem aliquoten Teil der Lsg. wird die H₂SO₄ in gewöhnlicher Weise bestimmt. Der Rückstand in dem Zers.-Kolben wird auf einen Goochtiigel gegeben, mit W. ausgewaschen u. in dem Filtrat die Thiosulfate durch 1/20-n. J-Lsg. bestimmt. Nach Lsg. des in dem Tiegel etwa vorhandenen CaCO₃ u. Auswaschen wird der freie u. als Polysulfat in der Probe vorhandene S gewogen. Nach der 2. Methode wird die Luft durch N ausgetrieben, durch den Scheidetrichter genügend 1/2-n. HCl zugelassen, um die bas. Bestandteile zu zers., u. weiter wie vorher zu verfahren. (Journ. Agricult. Research 25. 323—36. 1923; Exper. Stat. Rec. 50. 107—8.) BERJU.

H. J. van Royen, *Die Bestimmung des Kohlenstoffs in Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen durch Verbrennen im Sauerstoffstrom.* Bei der gewichtsanalyt. C-Best. war die Vers.-Einrichtung folgende: Hinter der O-Bombe ein Druckregler, dann Gefäße mit KOH, H₂SO₄, leere Flasche, großer Trockenturm mit Natronkalk, Absorptionsgefäße (Natronkalkröhrchen, kontrollierbar), Waschflasche mit Wasser, leere Flasche, Verbrennungsofen (Marsofen oder Ofen mit Silitstäben) mit Thermoclement. Hinter dem Ofen Gefäße mit Chromschwefelsäure u. P₂O₅, dann zwei mit Natronkalk (etwa 80 g) u. etwas P₂O₅ gefüllte Absorptionsgefäße zuletzt ein mit H₂SO₄ gefüllter Blasenähler. Untersucht wurden Stahl mit 0,05% C, 0,36% C, 0,9% C ferner Si-Stahl, Mn-Stahl mit 8% Mn, Schnelldrehstahl, Hämatitroheisen, Thomasroheisen, Spiegeleisen mit 8% Mn, Ferromangan mit 50 u. 80% Mn, Ferro-

silicium mit 12, 45 u. 90% Si, Ferrochrom, Ferrowolfram, Ferromolybdän, Ferrovandin, Ferroaluminium. Für die C-Best. durch Verbrennung der Probe im O-Strom wird Anwendung von feuchtem O u. eine Chromschwefelsäurevorlage empfohlen, die durch eine Cu-Netzspirale mit $PbCrO_4$ im Verbrennungsrohr ersetzt werden kann. Bei Anwendung eines O abgebenden Zuschlages ist ein CuO -Rohr entbehrlich. Ferrowolfram u. Ferromolybdän verbrennen am leichtesten, u. zwar ohne Zuschlag bei 900° in 15 Min. Bei Gebrauch von PbO_2 als Zuschlag verbrennen C-Stahl, Si-Stahl, Roheisen, Ferrovandin u. Ferroaluminium bei 900° u. einer Verbrennungsdauer von 15 Min. vollständig, Mn-Stahl, Schnelldrehstahl u. Ferrosilicium unter gleichen Bedingungen erst bei 1100° . Ferrochrom verbrennt am schwierigsten u. verlangt einen Zuschlag von weichem Stahl u. PbO_2 , 1200° Arbeitstemp. u. 30 Min. Dauer, ebenso bei Gebrauch von CuO . Arbeitet man bei C-Stählen bei 1000° , so kann man CuO statt PbO_2 nehmen. Mischt man C-Stähle mit der dreifachen Menge CuO , so verbrennen sie auch im Luftstrom bei 1200° in 15 Min. vollständig. (Stahl u. Eisen 44. 393—97.) NEUFELD.

Organische Substanzen.

Albin Kurtenacker und **Hans Kubina**, *Zur maßanalytischen Bestimmung des Hydrazins und seiner Derivate*. Vf. untersuchten, ob eine Übertragung der Titrationsmethode von Hydrazinsalzen mit Bromat (vgl. KURTENACKER u. WAGNER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 120. 261; C. 1922. IV. 107) auch auf organ. Hydrazinverb. möglich sei. Die entsprechenden Verss. wurden mit *Semicarbazid* u. *Phenylhydrazin* ausgeführt. Ohne Zusatz von KBr wird bei großem Bromatüberschuß zuviel Bromat verbraucht, was auf teilweise Oxydation der Aminogruppe zurückgeführt werden muß. Bei Zusatz von KBr werden jedoch selbst bei großem Bromatüberschuß richtige Werte erhalten. Am besten führt man aber eine direkte Titration in saurer Lsg. mit Indigo als Indicator aus. Auch mit Jodat können diese organ. Hydrazinverb. unter Verwendung von $Chf.$ als Indicator direkt titriert werden. Die Vorzüge dieser Methoden liegen in der Möglichkeit, saure Lsgg. titrieren zu können. In alkal. Lsgg. wurden bei der Oxydation mit Jodat unbrauchbare Werte erhalten. Die Bromat- u. Jodatlsgg. sind durchaus titerbeständig. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 388—92. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) HORST.

K. Schröder, *Zur Titration der Oxalsäure mit Permanganat*. Vf. teilt zu der von KOLTHOFF über diese Unters. gemachte Veröffentlichung (S. 515) mit, daß es nicht, wie angegeben, unterlassen hat, die „absol. Genauigkeit“ zwischen den Werten bei schneller Titration der mäßig erwärmten (50°) u. stark mit H_2SO_4 angesäuerten Oxalatlsg. u. denen der jodometr. Titration mitzuteilen. Der auf oxydimetr. Wege erhaltene Titer blieb nur 0,026% hinter dem jodometr. zurück. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 393—94. Wiesbaden, Chem. Lab. Fresenius.) HORST.

Rudolf Lang, *Zur jodometrischen Bestimmung von Ferri- und Ferrocyanid*. Zur Beseitigung der Störungen, die das *Zinksulfat* bei der jodometr. Best. von *Ferricyanid* verursacht, empfiehlt Vf., daß man von der Verwendung von $ZnSO_4$ ganz absehen kann. Die Ferricyanidlsg. wird mit dem gleichen Vol. HCl (1 : 1) versetzt, für je 100 ccm Fl. 1 g KJ zugegeben u. mit $\frac{1}{10} Na_2S_2O_3$ titriert. Die Red. des Ferricyanids ist beendet, wenn die Fl. nach dem Titrieren völlig farblos ist oder doch nicht grünlich erscheint. — Die Autoxydation von J^- -Ionen vermeidet man bei Verwendung von überschüssigem $ZnSO_4$, indem man in neutraler Lsg. arbeitet. Auf 50 ccm Lsg. 3 g KJ ; bei weniger KJ dauert die J^- -Abscheidung stundenlang. Die Korngröße des Zinkferricyanids wird durch geeigneten Elektrolytzusatz beeinflußt, indem man mit 1,5 g $ZnSO_4$ bei n. H_2SO_4 -Konz. fällt, auf 100 ccm Fl. 2 g $(NH_4)_2SO_4$ u. dann 1 g KJ hinzufügt u. bis zum Aufhören der J^- -Abscheidung titriert. Die Ver-

wendung von Ammoniumphosphat für das Sulfat ist nicht zu empfehlen. Es kommt nicht auf die Grobteiligkeit des Zinkferrocyanids, sondern des Zinkferricyanids an. Die J-Abscheidung erfolgt ebenso rasch wie bei Ggw. von überschüssigem $ZnSO_4$, wenn man zur Fällung nicht hinreichende Mengen von $ZnSO_4$ in saurer Lsg. verwendet. — Eine sichere u. rasche Arbeitsmethode hat folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen: Der größte Teil der Ferricyanidred. geht in saurer Lsg. bei Abwesenheit von $ZnSO_4$ vor sich; die Red. wird dann aber rasch beendet durch Zugabe von $ZnSO_4$. Die Fällung erfolgt hierbei in Fraktionen, um $ZnSO_4$ -Überschüsse zu vermeiden. Nach jeder Teilfällung wird titriert. Die Menge $ZnSO_4$, die stets angewandt wird, beträgt insgesamt 1,5 g. Zur einwandfreien Oxydation von *Ferrocyanid* zu *Ferricanid* empfiehlt Vf., die n. oder 2-n. H_2SO_4 -saure Lsg. von Ferrocyanid mit $\frac{1}{10}$ $KMnO_4$ zu oxydieren, dann 1 g KBr u. 1 ccm Hydrazinsulfatlg. (3—4 g/Liter) hinzuzufügen, welches letzteres auf das Cyanid u. das J nicht störend einwirkt. Man kann auch den $KMnO_4$ -Überschuß mit Nitrit-Harnstoff zerstören. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 271—77. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) HORST.

Al in Kurtenacker und Hans Kubina, Über die bromometrische Bestimmung des Rhodans. Die Titration von CNS mit Bromwasser durch Einfließenlassen der Rhodanlg. in Bromwasser liefert keine befriedigenden Resultate. Auch die Verss., CNS mit Bromat direkt zu titrieren (Methylorange u. Indigo als Indicator), lieferten ein unbrauchbares Ergebnis, das dem Umstand zuzuschreiben ist, daß nur die erste Oxydation des CNS zu H_2SO_4 u. HCN rasch erfolgt, während die Überführung von HCN in Bromcyan viel langsamer verläuft, so daß der Indicator durch das freiwerdende Br bereits zerstört wird, bevor eine merkliche Menge Bromcyan entstanden ist. Auch in der Siedhitze ist die Umsetzung unvollständig. Die erhaltenen Werte sind je nach den Versuchsbedingungen stark abweichende, so daß die bromometr. Best. des Rhodans nicht ausführbar scheint. (Ztschr. f. anal. Ch. 64. 442—44. Brünn, Deutsche Techn. Hochschule.) HORST.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

L. Dienes, Eine Mitteilung über die gravimetrische mikrochemische Technik. Um den Gebrauch von Filtern zu vermeiden, bewirkt Vf. die Fällungen in kleinen, unten kon. zulaufenden Glasröhrchen u. das Auswaschen mittels der Zentrifuge u. eines mit Gummiverschluß versehenen Capillarröhrchens, aus dem die Fl. so eingespritzt wird, daß sie den Nd. aufrührt. (Journ. Biol. Chem. 61. 73—76.) SPIE.

L. Dienes, Weitere Untersuchungen über die Bestimmung von Calcium, Magnesium und Phosphor in tierischen Substanzen. Die früher (Biochem. Ztschr. 95. 131; C. 1919. IV. 524) beschriebene Methode wird in einigen Einzelheiten etwas modifiziert. Das wesentliche ist, daß die Asche unter Zusatz von etwas Na_2CO_3 geschmolzen wird, wodurch sie leicht in HCl l. wird. Da hierbei Ferrosalze entstehen, so wird der Lsg. etwas H_2O_2 zugegeben. Die Fällung des P erfolgt in kleinem Vol., so daß Verdampfen der Lsg. u. Austreiben des NH_4 -Acetats (Ggw. von 2,5% desselben stört die folgenden Bestst. nicht) entfallen. An Stelle von Quarzröhrchen können auch solche aus Pyrexglas benutzt werden. (Journ. Biol. Chem. 61. 77—90. Asheville [N. C.], RUCK Res. Lab. f. Tubercul.) SPIEGEL.

Frank Wokes, Die Bestimmung von Glucose mit Benedicts Reagens; eine Bemerkung über einen die Genauigkeit beeinflussenden Faktor. Bei der Anwendung des Verf. auf Harn verd. man diesen auf ca. 0,3—1% Glucose (aus D. annähernd zu erkennen) u. bringt in eine Bürette ca. 15 cm über einer Porzellanschale, in der man 20 oder 25 ccm BENEDICTS Reagens mit 10 oder 12,5 g $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ über Bunsenbrenner zum Sieden erhitzt. Den Harn läßt man anfangs Tropfen nach Tropfen an den Rand der Schale fließen, dann je 1 Tropfen in 1 Sekunde, u. wenn

die Farbe in Grün umschlägt, noch langsamer unter Zusatz eines Tüpfelindicators aus $K_3Fe(CN)_6$ u. Eg. Der Endpunkt wird 8—10 Min. nach Beginn des Erhitzens erreicht. 25 ccm Reagens = 0,05 g Glucose. (Pharmaceutical Journ. 113. 117 bis 120.) DIETZE.

H. Killian, *Brillantgrün, seine elektiv-bactericide Wirkung und seine Verwendung zur Typhus- und Paratyphusdiagnose*. Auf Grund seiner Verss. bezeichnet Vf. das Brillantgrünbouillonverf. als überlegene Methode zum Nachweis der Bacillen der Paratyphusgruppe mit Einschluß von Paratyphus A. Es eignet sich ferner zur Züchtung von Typhusbacillen aus Harn, nicht aber aus Stühlen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 103. 193—203. Berlin, Inst. „ROBERT KOCH“.) SPIEGEL.

Paul Rostock, *Weitere Reagenzglasversuche zur Feststellung von Gewebeschädigungen und Gewebstod*. (Vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 199. 217; C. 1923. IV. 491.) Die Dinitrobenzolrk. nach LIPSCHITZ u. die Nitroantrachinonrk. nach BIELING sind äußerst brauchbare u. sichere Methoden zur Feststellung von Gewebeschädigungen u. Gewebstod. Man muß sie, auch wegen der Möglichkeit des quantitativen Ausbaues, der Methode mit Te nach KEYSER-WEISE vorziehen. — Die Tellurmethode behält ihren Wert für die Feststellung von lokaler Schädigung eines Gewebestückes, da man die beschädigten Stellen infolge der verschiedenen Schwärzung leicht erkennt. — Die Methode von DOLD ist für die Best. der Lebensfähigkeit von Geweben nicht zu verwerten. (Fermentforschung 8. 73—85. Jena, Univ.) A. R. F. HESSE.

H. C. Gore, *Eine polarimetrische Methode zur Bestimmung der Diastasewirkung*. Nach den Beobachtungen von BROWN u. MORRIS bilden sich bei der Umsetzung der l. Stärke unter der Einw. der Diastase bei gewöhnlicher Temp. zuerst reduzierende Zucker mit geringem Drehungsvermögen, u. es ist daher die Abnahme des hohen Drehungsvermögens der Stärkelsg. größer als nach der Zunahme der reduzierenden Zucker erwartet werden muß. Wird aber der Stärkelsg. eine geringe Menge konz. NH_3 -Lsg. zugefügt, so wird die Mutarotation schnell zerstört, u. es entsprechen dann die Ablesungen am Polarisationsapp. der Zunahme an reduzierendem Zucker. Es ist somit möglich, schneller als es mittels Fehlingscher Lsg. ausführbar ist, die diastat. Wrkg. einer Substanz festzustellen. Das hierfür vom Vf. ausgearbeitete Verf. ist folgendes: 50 ccm einer Lintnerschen Stärkelsg., enthaltend 2 g lufttrockene Stärke in 100 ccm W., werden mit 0,5 ccm konz. NH_3 -Lsg. u. 0,5 ccm einer Infusion, die 50 mg der zu untersuchenden Substanz in 1 ccm enthält in der angegebenen Reihenfolge versetzt, durchgeschüttelt u. bei 20—21° in einer 4 dm Röhre die Anfangspolarisation ermittelt. Zu 100 ccm der Stärkelsg. von 21° wird hierauf 1 ccm obiger Diastaselsg. zugesetzt, durchgeschüttelt u. eine bestimmte Zeit stehen gelassen, welche so zu bemessen ist, daß der Polarisationsunterschied nicht größer als $-3^\circ V$ ist. Dann werden 50 ccm entnommen, 0,5 ccm konz. NH_3 zugesetzt u. nach 25 Min. wie vorher polarisiert. Soll die diastat. Wrkg. der untersuchten Substanz in Lintnerwerten (L) ausgedrückt werden, so wird diese nach der Formel $L = 100 d : (t \times 2,18)$ berechnet. d ist der Unterschied der Anfangspolarisation u. der Endpolarisation nach t Stdn. (Journ. Assoc. Official Agricult. Chemists 7. 364—68. Washington D. C. Bureau of Chemistry.) BERJU.

Paul Runge, *Untersuchungen von Pasta Zincii des Handels*. 60% der untersuchten Proben waren nicht nach der Vorschrift des D. A.-B. zusammengesetzt. Fettgehalt schwankte zwischen 44,94 u. 52,06%, ZnO-Gehalt zwischen 15,14 u. 27,99%, Stärkegehalt zwischen 18,93 u. 30,8%. Häufig wurde Mais- u. Kartoffelstärke gefunden. Verff. zur Best. werden angeben. (Pharm. Ztg. 69. 901—2. Hamburg.) DIETZE.

H. Angewandte Chemie.

IV. Wasser; Abwasser.

G. Thiem, *Die Enteisungsanlage der Fabrik der deutschen Maizena-Gesellschaft in Barby*. Die in ihren Einzelheiten genau beschriebene offene Anlage, bestehend aus Rieslern u. Sandfiltern, soll das Grundwasser (Gesamthärte 6—7°, Carbonathärte 0,5—1,5°, freie CO₂ 63—74, Fe 16—35, Mn 0,45—1,0 mg/l) vom Fe u. Mn möglichst vollständig, von der freien CO₂ bis auf 10—15 mg/l befreien. (Gas u. Wasserfach 67. 531—33. Leipzig.) SPLITZGERBER.

M. Mounier, *Schnelle Bestimmung von Sauerstoff in Wasser*. Zu dem auf seinen O₂-Gehalt zu untersuchenden W. wird wenig KOH, frisch bereitetes FeSO₄ u. Mohrsches Salz gegeben. Nach Maßgabe des vorhandenen O₂ wird das gebildete Fe(OH)₂ zu Fe(OH)₃ oxydiert, das durch Zusatz von H₂SO₄ in Fe₂(SO₄)₃ übergeführt wird. Aus dem Verhältnis der Sulfate von Fe^{II} u. Fe^{III} kann auf den O₂-Gehalt geschlossen werden. Die Ermittlung geschieht colorimetr., wobei man sich einer Vergleichslsg. des Fe₂(SO₄)₃ von bekanntem Gehalt bedient. — Weniger tiefe Quellen enthalten meist 5—7 cem O₂ im Liter, tiefere bedeutend weniger oder nur Spuren. Fluß- u. Seewasser enthält 8—12 cem im Liter. Unterhalb dieser Mengen liegt der Verdacht vor, daß das W. mit organ. Stoffen verunreinigt ist. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 6. 235—37.) HORST.

A. Massink, *Die Nitratbestimmung in Wasser nach Frerichs*. Das Verf., das auch von TILLMANS empfohlen wird, liefert bei Ggw. von Alkalidicarbonat zu hohe Werte, weil dabei die Nebenrk. Na₂SO₄ + HCl → NaHSO₄ + NaCl, bewiesen durch die saure Rk. (NaHSO₄) des Abdampfrückstandes, eintritt. (Chem. Weekblad 21. 421—22. Utrecht.) GROSZFIELD.

I. M. Kolthoff, *Das Hydrostrychnin-Reagens auf Nitrit und Nitrat*. Das Tetrahydrostrychninreagens von DENIGÈS, erhalten durch Red. von Strychnin mit Zn, reagiert auch mit Fe^{III} (zu entfernen durch NaHCO₃), Br₂, K₃Fe(CN)₆, nicht aber mit sehr verd. HBrO₃ u. HJO₃ (Konz. < 100 mg/l). Rk. mit HNO₂ tritt unmittelbar, mit HNO₃ erst nach Zusatz von H₂SO₄ ein. Verwendung der Rk. (Rosa färbung, wie CoCl₂-Lsg.) zur colorimetr. Best. von HNO₂ u. HNO₃ in W. Beim Aufbewahren in Ggw. von O₂ verdirbt die Lsg. langsam unter Rotfärbung, was durch ein Stückchen von amalgamiertem Zn verhindert wird. (Chem. Weekblad 21. 423—24. Utrecht, Univ.) GROSZFIELD.

Bach, *Der biochemische Sauerstoffbedarf von Wasser und Abwasser und seine Bestimmung*. Unter biochem. Sauerstoffbedarf versteht man diejenige O₂-Menge, die durch biol. Vorgänge im W. in Anspruch genommen wird. Amerikan. Forscher haben gefunden, daß bei Ggw. genügender Mengen von gel. O₂ u. Zimmertemp. bei Ausschluß direkten Sonnenlichtes die völlige Befriedigung des biochem. O₂-Bedarfs einer Abwasserprobe oder ihres Reinigungsprod. 20 Tage in Anspruch nimmt, u. daß der Abbauprozess während dieser Zeit nach ganz bestimmten Richtlinien verläuft. Bei rohem Abwasser u. mechan. geklärten Abläufen darf man annehmen, daß der biochem. O₂-Bedarf nicht mehr als das fünffache des durch KMnO₄-Oxydation (nach KUBEL) festgestellten O₂ Verbrauches betragen wird, bei biol. gereinigten Abww. u. bei Vorflutww. nicht mehr als das Doppelte. — Das unter Zugrundelegung der amerikan. Veröffentlichungen ausgearbeitete Unters.- u. Rechnungsverf. wird vom Vf. eingehend beschrieben. (Gesundheitsingenieur 47. 393—94. Essen a. R., Emschergenossenschaft.) SPLITZGERBER.

John Warburton Rigby, *Belfast, Mittel zur Entfernung und zur Verhinderung der Bildung von Kesselstein, welches dadurch erhalten wird, daß man Leinsamen*

mit einer kleinen Menge zerkleinerter Erbsen u. W. vermischt, die M. kocht, mit einer kleinen Menge Alkali versetzt, nochmals erhitzt u. die so erhaltene dicke Fl. von den festen Bestandteilen trennt. Letztere werden nochmals mit einer gleichen Menge W. ausgekocht, worauf man die M. filtriert u. das Filtrat mit der zuerst erhaltenen Fl. vermischt. Die so erhaltene Fl. bildet das Kesselsteinmittel. (E. P. 183371 vom 17/8. 1921, ausg. 17/8. 1922.) OELKER.

Jean Baptiste Potkin Bottet, Frankreich, *Chemische Wasserreinigung*. Die zur Reinigung des W. erforderlichen Chemikalien werden in bereits gereinigtem W. gel. (F. P. 562267 vom 16/2. 1923, ausg. 8/11. 1923.) OELKER.

Deutsche Ton- & Steinzeug-Werke Akt.-Ges., Charlottenburg, *Basenbindung in Elektrodampfkesseln* nach Pat. 398465, gek. durch die Bindung der Basen des Kesselspeisewassers vor Eintritt in den Elektrodampfkessel. — Die Wrkg. des Verf. des Hauptpat. wird verbessert. — Die zweckmäßigste Ausführungsform sieht eine Reihe von hintereinandergeschalteten Reinigungsgefäßen vor, die nach dem Gegenstromprinzip arbeiten. (D. R. P. 401466 Kl. 85b vom 28/8. 1923, ausg. 3/9. 1924. Zus. zu D. R. P. 398465; C. 1924. II. 1497.) OELKER.

Francis Richard O'Shaughnessy, Birmingham, *Entkolloidieren organischer kolloidaler Massen und Zerstörung des offensiven Charakters von fäulnisfähigen organischen Stoffen*. Rohschlamm (bestehend aus kolloidaler Substanz u. W.) wird durch Aufbewahren bei einer Temp. nicht unter 15,5° aktiviert u. hierbei das W. oder das kolloidale organ. Substanz enthaltende W. abfließen gelassen. Geeignete Mengen dieses aktivierten Schlammes werden zwecks Erzielung ähnlicher bakteriol. Aktivität auf Rohschlamm zur Einw. gebracht. (E. P. 193477 vom 22/11. 1921, ausg. 22/3. 1923.) KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Willi M. Cohn, *Über Wärmetönung in der keramischen Industrie*. 1—3. Mitteilung. 1. Es werden zunächst die bisherigen Verss. zur Feststellung der Wärmetönungen der beim Erhitzen keram. Rohmaterialien u. Massen stattfindenden Vorgänge behandelt. An Hand von Abbildungen u. Diagrammen beschreibt Vf. seine Methode: In einem elektr. Widerstandsofen (mit Platinblech umwundenes Rohr) befindet sich die zu untersuchende Substanz in einem Platineimer an dem Schutzrohr eines Platin-Platinrhodiumpyrometers. Die Lötstelle liegt ungeschützt in der Mitte der Substanz, durch zwei weitere Pyrometer wird der Wärmegradient im Ofen festgestellt. Zur Erlangung der gesuchten Wärmekapazität c_w für eine bestimmte Temp. t ist die bei dieser Temp. in der Zeit z aufgenommene Wärmemenge g zu ermitteln $c_w = \partial q / \partial t$; die in der Zeiteinheit aufgenommene Wärmemenge ist von der Temp. u. dem Temperaturunterschied zwischen Heizwand u. Substanz abhängig: $\partial q / \partial z = F(tG)$. Diese Funktion, Ofencharakteristik genannt, ist für dieselben Bedingungen für alle Materialien ähnlicher Zus. ein für allemal graphisch bestimmbar.

2. An einer großen Anzahl keram. Rohmaterialien u. Prodd. wird diese Methode geprüft. Z. B. am *Zettlitz Kaolin* (endotherm. Rk. Wasserabgabe) bei 575° $91,8 \pm 3$ cal.; exotherm. Rk. bei 950° $-16,4 \pm 0,5$ cal.); *China Claz* (endotherm. Rk. bei 575° $92,6 \pm 3$ cal.; exotherm. Rk. bei 950° $-16,4 \pm 0,5$ cal.); *amorphe Tonerde*, *künstlicher Korund Sillimanit* (künstlich amorph. exotherm. Rk. bei 950° $-19,9 \pm 0,6$ cal.) *Feldspat*, *norweg. Quarz*, (Übergang von α - zu β -Quarz bei 575° mit $4,2 \pm 0,2$ cal.); *Rosenquarz*, *Hohenbockaer Sand*, *amorphe SiO₂*, *Krystobalit*, (Übergang der α - in β -Form bei 235° mit $6,0 \pm 0,2$ cal.) u. am *Chalzedon* (keine Änderung bei 230° gefunden).

3. Wie Prüfungen an Porzellanmasse, Steingutmasse, Porzellan glasur usw. ergaben, läßt sich auf Grund des Verf. eine *Wärmebilanz* der in Industrieöfen in

Brennstoff verbrauchten u. in der Ware gebrauchten Wärmemengen aufstellen. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 7. 359—76. 475—88. 548—62.) L. MARCKWALD.

Max Hagen, *Einbau künstlicher Trocknung in vorhandene Ofenhäuser*. Erörterung der Frage der Umstellung von Ofenhaus-Großraumtrocknereien in Trockenkammern. (Tonind.-Ztg. 48. 771. Sondershausen.) WECKE.

Richard Burghardt, *Darf man Ring- und Zickzacköfen Wärme für Trockenzwecke entziehen?* Beim Vorhandensein in einer Schmauchvorr. kann man die abgesaugte Kühlwärme gut zusammenfassen; man braucht sie dann nur an einer Stelle aus dem Schmauchkanal abzunehmen, um sie in die Trockenanlage zu drücken, u. der Wärmeverlust hierbei ist äußerst gering. (Tonind.-Ztg. 48. 783. Berlin.) WECKE.

Alphons Schoblik, *Die mikroskopische Erkennung verbrauchter Steingutglasuren*. Untersucht wurden: 1. Glasuren mit Einschluß von gasförmigen C-Verbb.; 2. einfach reduzierte Glasuren (Metallausscheidungen); 3. Glasuren mit eingeschlossenem elementarem C. Beschreibungen der Herst. der Dünnschliffe u. Mitt. von Untersuchungsergebnissen zu 1.: die Anzahl u. Größe der Bläschen ist von der Stärke u. Dauer der Einw. der schädlichen Kohlendase abhängig. (Keram. Rdsch. 32. 498—500.) WECKE.

Karl Hecht, *Natürliche und künstliche Schleifmittel*. Richtigstellungen zu den Ausführungen von KLEINSCHMIDT (vgl. Sprechsaal 57. 76; C. 1924. I. 2532). (Tonind.-Ztg. 48. 803—4.) WECKE.

O. Herrmann, *Die Schleifscheiben und ihre Herstellung*. Allgemein verständliche Aufklärung über die Bestandteile, die Herst. u. die Anwendung der natürlichen u. künstlichen Schleifscheiben. (Tonind.-Ztg. 48. 795—97. Crostalomske.) WE.

Rossié, *Bewertung von Schleifmitteln*. Vers., den Wert der Schleifmittel für Schleiftuche u. Schleifpapiere in ihren wesentlichen Zügen objektiv darzustellen. (Tonind.-Ztg. 48. 797—99. Süchteln.) WECKE.

B. Witte, *Öfen zum Brennen von Schleifscheiben*. Für das Brennen von Schleifscheiben kommen folgende Ofentypen in Frage: a) Muffelöfen in der Größe von 0,6—10 cbm u. mehr Inhalt, im besondern für kleinere Scheiben, b) Öfen mit überschlagendem Feuer bei einem Inhalt von 3—20 u. mehr cbm. Beide Ofentypen können mit Halbgasfeuerung ausgestattet werden. Bei letzterem Typ ist der Kohlenverbrauch geringer als beim ersteren. (Tonind.-Ztg. 48. 804—5. Zehlendorf-West.) WECKE.

August Bues, *Drehofen oder Drechrostofen*. Mitteilung von mit dem Drehrostofen erzielten günstigen Fabrikationsergebnissen. (Zement 13. 402. Osnabrück.) WE.

Werner Esch, *Fluorhaltige Trübungsmittel in der Milchglas- und Email-Herstellung*. Sowohl die Deutung der Trübung von BENRATH u. HOCK durch feinkörnige Ausscheidung von Tonerde u. Tonerdesilicat, wie auch diejenigen von WILLIAMS und KERL durch feinverteilte Ausscheidung von Kieselfluornatrium sind richtig, da sie in der Praxis oftmals nebeneinander zutreffen. — Eine Überlegenheit der sogenannten synthet. Kryolithe hinsichtlich ihrer Reinheit gegenüber dem Kieselfluornatrium kommt nicht in Frage. (Keram. Rdsch. 32. 481—84. Hamburg.) WECKE.

Gustav Keppeler, *Eine neue Quelle für reinstes Natriumsulfat*. Das Hochofenwerk Lübeck erhält bei metallurg. Prozessen besonderer Art Ablaugen, die reich an Na_2SO_4 sind; diese werden weitgehend gereinigt u. prakt. eisenfrei gemacht; aus den Laugen wird das Glaubersalz durch „Ausfrieren“ auskristallisiert u. dann durch Erhitzen vom W. befreit. Mit seinem geringen Gehalt an Fe_2O_3 (0,002%) bei vollkommenem Fehlen freier Säure gehört dieses Natriumsulfat zu den reinsten Rohstoffen für die Glasschmelze. (Sprechsaal 57. 437—38. Hannover.) WE.

Ludwig Springer, *Über Bleimennige und Bleiglas*. Mitteilung über eine Reihe von Unterss. zur Feststellung von Nebenbestandteilen in Bleimennige, die die Farbe des Glases oft ungünstig beeinflussen, sowie über die Widerstandsfähigkeit von Bleiglas gegen die Atmosphärien. Hinsichtlich der Zus. der Bleigläser u. der entsprechenden Glassätze gilt, wenn sie von guter chem. Widerstandsfähigkeit sein sollen, die Regel, daß man mit dem Bleigehalt sozusagen beliebig hoch gehen kann, wenn nur der Alkaligehalt möglichst niedrig gehalten wird. (Sprechsaal 57. 413 bis 415. 426—27. Zwiesel.) WECKE.

W. Eitel, *Über den angeblichen Sillimanit in keramischen Produkten*. Nach den Unterss. von SHEPHERD, RANKIN u. WRIGHT und von BOWEN u. GREIG findet sich eigentlicher Sillimanit in keram. Prodd. nie; denn im System $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ist nur eine Verb. stabil, das Silicat $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, nicht aber das Sillimanit $Al_2O_3 \cdot SiO_2$: das erstere, *Mullit* genannt, unterscheidet sich vom Sillimanit nur sehr wenig u. ist als Kunstprod. in zahlreichen keram. Prodd. bemerkenswert. Eine Synthese des Sillimanits ist bisher noch nicht gelungen. (Keram. Rdseh. 32. 470—73.) WECKE.

B. Nacken, *Zur Kenntnis des Abbindevorgangs im Zement*. Mitteilung der orientierenden Vorverss. im wesentlichen über die Korngröße u. deren Auswirkungen. Bei den weiteren Verss. wurde synthetisch vorgegangen u. die Frage gel., alle in Betracht kommenden Silicate u. Aluminate rein darzustellen u. zwar so, daß jede Modifikation für sich geprüft werden kann. Dabei wurde zunächst festgestellt, daß die Verb. $2CaO \cdot SiO_2$ nicht ohne weiteres hydraul. Eigenschaften besitzt, sondern daß diese nur ganz besonderen Zuständen zukommen. Die über 1400° stabile Form des *Kalkorthosilicats* ist es vermutlich, die im labilen Zustand bei gewöhnlicher Temp. besonders geeignet ist, mit W. zu reagieren, so daß ein Gel entsteht, mit einer Geschwindigkeit, die ein Optimum für den Abbindeprozeß darstellt. (Zement 13. 428—30. 441—42. Frankfurt-M.) WECKE.

Walter Dyckerhoff, *Zur Petrographie der tonerereichen Schmelzzemente*. Vf. fand, daß in Schmelzen einer Zus., die den tonerereichen französ. Zementen analog war, eine Krystallart in großen Mengen gebildet wird, die aus der instabilen Modifikation der Verb. $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ besteht. Dieser ist die Rolle des Abbindens u. Erhärtens des Ciment fondu zuzuerkennen, nur daß es reaktionsfähiger ist als das erst in Jahren sich ganz auswirkende Bicalciumsilicat des Portlandzements. (Zement 13. 386—88. 399—402. Frankfurt-M.) WECKE.

Karl Biehl, *Hochwertiger Zement und Betonfestigkeiten*. Verss. des Vf., mit handelsüblichen Portlandzementen dieselben Festigkeiten, wie sie die Spezialzemente in der Mischung 1:3 haben, in der Mischung 1,5:3 zu erreichen, ergaben, daß in dieser Mischung nur 2 von 8 untersuchten Zementen den Spezialzementen gleichkamen. (Zement 13. 385—86. Lengerich-W.) WECKE.

Erich Oppen, *Die Entstaubung der Zementfabriken nach dem Oskiverfahren*. Beschreibung dieses Verf. unter Betonung der Vorteile der elektr. Gasreinigung überhaupt u. gegenüber anderen Entstaubungsverff. (Zement 13. 393—94. 420—23. Hannover.) WECKE.

H. Bach, *Die Bewertung und Verwendung des Trasses*. Bericht über Unterss. in der Richtung, ob es möglich ist Traß dergestalt aufzuarbeiten, daß er betreffs seines Gehaltes an wirksamen Stoffen veredelt wird, sowie ob es möglich ist, den Gehalt an bautechn. wertvollen Bestandteilen durch chem. Analyse festzustellen, u. Vorschläge hierfür. (Tonind.-Ztg. 48. 739—40. 762—63. 782—83. 812—13. Essen.) WECKE.

Otto Strebel, *Begriffserklärung und Normen für hydraulische Bindemittel*. Vf. tritt für eine Revision der Normen für Portlandzement ein, die vor sich gehen

soll, auch ohne daß man die Entw. des Verbrauchs von hochwertigem Zement abwartet. (Zement 13. 413—15. Hemmoor.) WECKE.

W. Frommel, *Das glastechnische Laboratorium*. Aufstellung eines Arbeitsplanes für ein glastechn. Laboratorium für die Zwecke der Fabrikation u. Forschung. (Sprechsaal 57. 438—41.) WECKE.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

H. Niklas, H. Scharrer und A. Strobel, *Beiträge zur Frage der Kohlensäuredüngung*. Zusammenfassender Bericht u. Bibliographie der die CO₂-Düngung behandelnden Veröffentlichungen. Bei den Gefäß- u. Freilandverss. der Vff. wurde als CO₂-Dünger eine aus 50% Torf, 45% Holzkohle u. 5% Braunstein zus. Mischung verwendet. Durch Verss. wurde festgestellt, daß nur bei Ggw. von Braunstein unter der Einw. von Luft u. W. aus dieser Mischung CO₂ entwickelt wird. (Landw. Jahrb. 60. 349—77. Weißenstephan.) BERJU.

D. Meyer, F. Meißner und K. Wodarz, *Die Wirkung des Stickstoffs und der Phosphorsäure auf schlesischen Böden im Jahre 1923*. Bei Wiederholung der Unterss. (vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 3. Abt. B. 58; C. 1924. I. 2534) wurden die N-Gaben höher bemessen u. auch der P₂O₅-Bedarf der Boden wieder festgestellt. Es wurden 7 Getreide-, 7 Kartoffel- u. 4 Zuckerrübenverss. angestellt. Bei dem Getreide war die N-Wrkg. geringer, bei Kartoffeln nur in 1. Vers. befriedigend; ebensowenig hatten sich die hohen N-Gaben bei den Zuckerrübenanbauverss. rentiert. Durch die P₂O₅-Verss. wurden die früheren Resultate bestätigt. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 3. Abt. B. 353—78. Breslau, Landwirtschaftskammer.) BERJU.

W. Hümmlchen und H. Kappen, *Die Neutralsalzersetzung durch Kolloide*. Quantitative Unterss. über die Neutralsalzers. durch *Mangansuperoxydhydrat* u. *Humussäure* ergaben, daß der Einfluß der Zeit, des Vol. der Lsgg. u. der Menge beider Stoffe sich in gleicher Weise äußert wie bei Adsorptions- u. Austauschvorgängen. Dagegen war das Verh. beider Stoffe bei der Verd. der Salzlsgg. von dem Verh. der Stoffe, die nur einen gewöhnlichen Ionenaustausch verursachen, verschieden, da nicht wie bei diesen die Absorption der Basis bei gleicher Salzmenge unabhängig von der Verd. war, sondern mit der Verd. stark anstieg, wobei in entsprechender Weise die Säuremenge in der Lsg. vermehrt wird. Bei Erhöhung der Temp. war die Aciditätszunahme proportional der Steigerung der Temp. Auch dieses Verh. steht im Gegensatz zu reinen Adsorptionsvorgängen, die einen negativen Einfluß der Temp. aufweisen. In ihrem allgemeinen Verh. unterschieden sich das MnO₂ u. die Humussäure nur dadurch, daß durch ersteres die Chloride stärker zers. wurden als die Sulfate, die Humussäure dagegen die Sulfate deutlich weiter aufzuspalten vermag als die Chloride u. die Nitrate. Die Bindung freier Basen durch beide Stoffe verläuft derart, daß geringe Basenmengen vollständig u. irreversibel gebunden werden; bei höherer Basenkonz. ist die Bindung unvollständig, teilweise reversibel u. durch Zusatz von Neutralsalzen verstärkbar. Freie Säuren werden von beiden Stoffen nur locker u. reversibel gebunden. Bei der SiO₂ u. dem Fe(OH)₃ war die Neutralsalzers. analyt. nicht nachweisbar. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 3. Abt. A. 289—322. Bonn-Poppelsdorf.) BERJU.

Gilbert J. Fowler und Y. N. Kotwal, *Chemische Faktoren der Denitrifizierung*. Die bisherige Forschung berücksichtigte wesentlich die biochem. Faktoren der Denitrifizierung im Boden; rein chem. Einflüsse blieben meist unbeachtet. Die Unterss. der Vff. erstreckten sich auf die Prüfung der Stabilität von verd. Lsgg. von NH₄NO₂ bei verschiedenen Temp. u. in Ggw. von CO₂, der Rk. zwischen verd. Lsgg. von Nitriten, Harnstoff u. verschiedenen Säuren, der Stabilität von NH₄NO₃ oder NaNO₂ in Ggw. von H₂S. Auch die Möglichkeit einer N-Abspaltung

aus Nitriten unter der Einw. von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wurde einer Unters. unterzogen. Der hierzu verwandte App. ist im Bild wiedergegeben. In allen Fällen konnte keine nennenswerte N-Entw. festgestellt werden, so daß der Schluß berechtigt erscheint, die Denitrifizierung im Boden u. in Rieselwässern als im wesentlichen von biochem. u. bakteriellen Einflüssen u. nur in ganz zu vernachlässigender Weise von direkt chem. Faktoren hervorgerufen zu betrachten. (Journ. of the Indian Inst. of Science 7. 29—37.)

HORST.

J. E. Greaves und **D. H. Nelson**, *Einfluß des Stickstoffs im Boden auf die Stickstoffifizierung*. Bericht über Laboratoriums- u. Gefäßstudien über den Einfluß verschiedener Kohlenhydrate, von getrocknetem Blut u. verschiedener Nitrate auf das N-Gleichgewicht eines stark kalkhaltigen, mit allen wesentlichen Pflanzennährstoffen, ausgenommen N, gedüngten Boden u. über Feldvers., über N-Gewinne oder N-Verluste bei verschiedener Düngung u. Zufuhr von W. Der Abhandlung ist eine Bibliographie beigelegt. (Utah Sta. Bul. 185. 3—23. 1923; Exp. Stat. Rec. 50. 119—20.)

BERJU.

W. A. De Long, *Schwefel und Bodenacidität*. Es wurde eine direkte oder indirekte Zunahme der Bodenacidität, angezeigt durch die Zunahme des Kalkbedürfnisses des Bodens, nach Düngung mit S festgestellt, doch war in keinem Falle die Oxydation des zugefügten S ausreichend, die gesamte Zunahme der Acidität zu erklären. (Sci. Agr. 3. 354—56. 1923; Exp. Stat. Rec. 50. 123—24.)

BERJU.

E. A. Fischer, *Bemerkungen über imbibitionale Bodenfeuchtigkeit*. Zur Unterstützung der aus den Ergebnissen seiner vorhergehenden Unterss. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 103. 664; C. 1923. III. 1295) gezogenen Schlußfolgerungen u. zum Nachweis, daß es sich bei dem Prozesse der unter Quellung vor sich gehenden Aufnahme von W. („Imbibition“) durch Wolle u. Boden um Donausche Gleichgewichtsercheinungen handelt, werden eigene Unterss. u. solche anderer Forscher über das Verh. kolloidaler u. nicht Kolloide enthaltender Stoffe beim Zentrifugieren angeführt u. besprochen u. im besonderen wird gezeigt, daß diese geschwollenen Kolloide sich wie vollkommen elast. Körper unter Druck verhalten, dies aber nicht für kolloidfreie Körper gilt z. B. Sand u. W. u. auch nicht für Böden, Wolle oder Baumwolle, wenn sie mit solchen Fl. wie Xylol benetzt werden, die in diesen Medien keine Quellung hervorrufen. Imbibition kann ein Faktor der Bewegung des Bodenw. sein neben der Capillarität, u. es wird gezeigt, daß solch ein Faktor mit der mathemat. Behandlung der Bewegung des Bodenw., wie sie von GARDENER u. anderen durchgeführt wurde, vollkommen vereinbar ist. (Journ. Agricult Science 14. 204—20. Leeds, Univ.)

BERJU.

J. S. Joffe und **H. J. Conn**, *Faktoren, welche die Aktivität der sporenbildenden Bakterien im Boden beeinflussen*. Nur nach sehr großen Gaben N-haltiger Substanz wie getrocknetem Blut, Pepton u. Erbsennußmehl zeigte die mkr. Unters. verschieden behandelte Böden ein zeitlich begrenztes besseres vegetatives Wachstum der Sporenbildner. Das gleiche wurde nach sehr großen Gaben von viel Urin enthaltendem Stalldünger beobachtet. Eine bessere Wrkg. wurde durch Kohlenstoffhydrate (Dextrose) erzielt. Auch bei ungewöhnlich starker Alkalität des Bodens können sich die vegetativen Formen entwickeln aber nicht bei saurer durch organ. Säure hervorgerufener Rk. Bei hohem Feuchtigkeitsgehalt enthielt der Boden einige der anäroben Gruppe zugehörige Sporenbildner im vegetativen Zustande. (New York State Agric. Exp. Stat. Technic. Bul. 97. 21 S. 1923. Sep. v. Vf.)

BERJU.

F. Merckenschlager, *Zur Charakteristik der Senfpflanze. (Ein Beitrag zur Aufklärung über die Wirkung des Kainits bei der Bekämpfung des Hederichs.)* Vf. folgert auf Grund der Ergebnisse seiner Wasser- u. Sandkulturen u. Vegetationsverss. in durch Hitze sterilisiertem Boden mit dem dem Hederich in morpholog. Hinsicht verwandten weißen Senf, daß die wachstumshemmende Wrkg. des Kainits

u. anderer Stoffe durch die zu große Aufnehmbarkeit des Senf sowohl durch die Blätter wie durch die Wurzeln erklärt werden kann. Infolge dieser ist diese Pflanze der schädlichen Einw. pflanzenschädlicher Stoffe, auch der adsorptiv gebundenen, hemmungslos preisgegeben. Durch die Unterss. des Vf. werden die Befunde von EHRENBERG, STOKLASA u. anderer Autoren bestätigt. (Ernährung d. Pflanze 18. 129—32. Weihenstephan.) BERJU.

C. C. Hayden, „*Silage Mais*“ oder „*Feld Mais*“ für die *Silage*? Fütterungsverss. an Kühen ergaben, daß die Silage von spät reifendem Mais (Blue Ridge) der Silage von früh reifendem Mais (Clarage) bei der Milchproduktion um 1,14% u. bei der Butterfettproduktion um 2,14% überlegen war. Dagegen übertraf die Claragesilage für die Fleischproduktion die Blueridgesilage um 12,6%, bezogen auf Lebendgewicht. Auf der Basis von 1 acre war die Blueridgeration für die Milchproduktion um etwa 6% u. für die Butterfettproduktion um 7% u. darüber hinaus wirksamer. (Ohio Sta. Mo. Bul. 8. 145—48. 1923; Exp. Stat. Rec. 50. 175.) BERJU.

A. C. Ragsdale und **C. W. Turner**, *Die Wirkung mangelhafter Ernährung auf die Milchsekretion*. In der 1. Hälfte der Laktation erhielten 3 Milchkühe an den ersten 3 Tagen eine überreichlich zugemessene Fütteration, dann 10 Tage hindurch eine Ration, die dem genau berechneten Futterbedarf entsprach, hierauf wurden die Kühe für die folgenden 10 Tage auf $\frac{1}{2}$ Ration gesetzt u. erhielten schließlich während der letzten 10 Tage die anfangs reichlich zugemessene Futtermenge. Hierdurch wurde der Milchtrug u. das Gewicht der Tiere während der Hungerperiode verringert, der %-Gehalt an Fett der Milch dagegen erhöht. Dieser betrug bzw. 4,059, 3,985, 4,453 u. 3,728%. Die Temp. der Kühe blieb während des Vers. n. Wiederholung dieses Vers. an 8 Kühen führte zu ähnlichen Ergebnissen. (Jour. Dairy Sci 6. 251—60. 1923; Exp. Stat. Rec. 50. 177—78.) BERJU.

Paul Ehrenberg, *Die Verwendung von Rübenblättern und Zuckerrüben bezw. Zuckerrüben ähnlichen Futterrüben zum Füttern vom heutigen Standpunkt*. Vortrag. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1924. 575—90. Breslau.) RÜHLE.

H. Niklas und **F. Vogel**, *Die Brauchbarkeit der Diphenylreaktion im Pflanzenbau, in der Düngerlehre und Bodenkunde*. Werden Abriß- oder Schnittwunden der zu prüfenden Pflanzen in eine 0,5%ig. Lsg. von Diphenylamin in reiner konz. H₂SO₄ getaucht, so kann man je nach der mehr oder weniger intensiven Blaufärbung der Berührungstellen sich ein ungefähres Urteil über den relativen Gehalt an salpetersauren Salzen in den betreffenden Pflanzenteilen bilden, u. bei Anwendung dieser Methode für vergleichende Massenunterss. auch den N-Haushalt der entsprechenden Böden, nach den Untersuchungsergebnissen der Vff., mit ziemlicher Sicherheit beurteilen. Die Untersuchungsmethode ist jedoch nicht anwendbar bei Pflanzen die immer (Senf) oder kaum (Gräser) Nitrat enthalten. Ferner ist die Verwendung verholzter jüngerer sowie alternder u. absterbender Pflanzen auszuschließen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung 3. Abt. A 323—47. Weihenstephan.) BERJU.

Jean Bordas, *Studie über die Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs in Dünger durch Reduktion zu Ammoniak*. In Nitratdünger kann der N nach Red. des Nitrats zu NH₃ in alkal. Medium, am besten nach SALLE, ebensogut wie in saurer Lsg. bestimmt werden; auch das kompliziertere Verf. von MAC LACHLAN mit Ti-Perchlorat bietet keine Vorteile. Zum Gesamt-N gelangt man dann, wenn man nach Entfernung des NH₃ mit dem Kolbenrückstand eine Best. nach KJELDAHL vornimmt. Enthält der Dünger neben Nitraten andere N-Verbb., so können die verschiedenen Red.-Verff. nicht zur Best. des Nitrat-N dienen, da ein Teil des anderen N mitbestimmt wird. Das Verf. von JODLBAUER ergibt in den meisten Fällen korrekte Werte für die Summe von Nitrat-, NH₃- u. organ. N. Zu beachten ist aber (z. B. bei Ggw. von Leder im Dünger) der Einfluß von Gerbstoff (vgl.

C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 696; C. 1924. I. 808). (Ann. de la science agronom. franç. et étrangère 41. 14—27; Ber. ges. Physiol. 26. 268. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

S. A. Waksman, *Mikrobiologische Analyse der Böden als ein Index der Bodenfruchtbarkeit. V. Methoden für das Studium der Nitrifikation*. Nur eine Kombination mehrerer Methoden der Bodenunters. vermag eine ausreichende Grundlage zur Beurteilung des Nitrifikationsvermögens der Böden zu geben. Die wichtigsten der hierfür dienenden Unterss. sind: Unterss. der Nitrifikation in Lsgg. der Nitrifikation des in den Böden selbst enthaltenden N, des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ im Boden ohne Kalkzusatz, sowie nach Zusatz der theoret. Menge CaCO_3 , welche nötig ist, die nach vollständiger Oxydation des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ gebildeten Mengen HNO_3 u. H_2SO_4 zu neutralisieren, u. die Unters. der Nitrifikation des organ. N-Materials. Nur bei Berücksichtigung der Ergebnisse jeder dieser 5 Unterss. kann man sich ein zutreffendes Urteil über das Nitrifikationsvermögen des Bodens bilden. Für jede dieser Methoden werden Einzelheiten mitgeteilt u. besonders auf die Bedeutung der Pufferwrk. der Böden für die Nitrifikationsvorgänge hingewiesen. (Soil. Sci 15. 241—60. 1923; Exp. Stat. Rec. 50. 118—19.) BERJU.

Einar Biilmann, *Über die Messung der Wasserstoffionenkonzentration durch die Chinhydronelektrode*. Schon wiedergegeben nach CHRISTENSEN u. JENSEN. (Internat. Mitteil. f. Bodenkunde 14. 1; C. 1924. 1. 2736). (Journ. Agricult. Science 14. 232—39. Kopenhagen, Univ.) BERJU.

Georges Truffaut, Frankreich, *Düngemittel*, bestehend aus Chlorkalk, CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, MgCO_3 , Kaliumsalz u. einem Katalysator, wie Cu, B, U, Mn, Zn oder Fe. Der Chlorkalk tötet Protozoen u. nicht sporenbildende Mikroorganismen, begünstigt dagegen die Lebenstätigkeit der luftstickstoffbindenden u. der ammoniakbildenden Bakterien. CaSO_4 u. MgCO_3 bewirken die Umwandlung des $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in als Pflanzennährstoff verwertbare Erzeugnisse. Die Mischung soll als Volldünger wirken. (F. P. 570704 vom 10/9. 1923, ausg. 6/5. 1924.) KÜHLING.

Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain, Chauny et C^{ie}, Frankreich, *Düngemittel*. Superphosphat wird mit einer Menge H_2SO_4 von 56° Bé behandelt, welche ausreicht, um die gesamte H_3PO_4 in Freiheit zu setzen, aber geringer ist, als die dem später zugeleiteten NH_3 äquivalente Menge. Die Mischung wird lebhaft gerührt u. ihr ein mit Luft stark verd. Strom von NH_3 in einer solchen Menge zugeführt, daß das Erzeugnis $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ u. CaHPO_4 , aber kein $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ enthält. (F. P. 570266 vom 17/11. 1922, ausg. 26/4. 1924.) KÜHLING.

Masao Igawa und Asahi Garasu Kabushiki Kaisha, Tokio, Japan, *Düngemittel*. Künstliche oder natürliche Stickstoffdüngemittel werden mit kleinen Mengen kolloiden Magnesiumsiliats vermischt. Das Silicat soll Kaliumsalze festhalten, während es das Ausspülen von Na-Salzen durch Regenwasser nicht hindern soll. (E. P. 218401 vom 21/12. 1922, ausg. 7/8. 1924.) KÜHLING.

Michigan Chemical Company, übert. von: **Yasujuro Nikaido**, Bay City, V. St. A., *Düngemittel*. Melasse oder Schlempe werden stark eingeengt, mit 10% ihres Gewichtes H_2SO_4 vermischt, bis zur Beendigung der eintretenden Rk. erhitzt, mit getrocknetem Scheideschlamm, gepulvertem Kalkstein oder Gips innig gemischt, die Mischung durch eine auf 200° erhitzte Trockenvorr. geführt u. gekörnt. Gegebenenfalls kann auch die Behandlung mit H_2SO_4 unterbleiben. Oder es wird Melasse oder Schlempe zunächst bei einer Temp. von 225° erhitzt, mit 20% H_2SO_4 gemischt, die Mischung mindestens $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt, mit W. zum Brei angerührt, mit Superphosphat versetzt, bei 100° nicht übersteigender Temp. getrocknet u. gekörnt. Oder es wird Melasse oder Schlempe in einen auf etwa 200° erhitzten

Kessel eingetragen, 15–20% ihres Gewichts H₂SO₄ zugegeben u. bis zur Beendigung der Rk. bei 220–270° erhitzt. Hierauf wird die M. gepulvert u. mit Superphosphat gemischt. Die Erzeugnisse sind wetterbeständig. (A. PP. 1501914 vom 7/6. 1922, 1501915 vom 28/8. 1922 u. 1501916 vom 9/10. 1922, ausg. 22/7. 1924.) KÜHLING.

IX. Organische Präparate.

J. Traube, A. Kieke, O. Bartsch und K. Nishizawa, *Über Trennung von Chemikalien und Mineralien und Entölung von Chemikalien nach den beim Schwimmaufbereitungsverfahren der Erze gewonnenen Erfahrungen*. 1. Studien an Chemikalien. Untersucht wurden *Anthracen, Carbazol, Phenanthren, Diphenylamin, Naphthalin, Azobenzol, Acetanilid, β-Naphthylamin, Salicylsäure*. Es zeigt sich, daß die Reihenfolge der Benetzbarkeiten der der Löslichkeiten entspricht; je größer die Löslichkeit, um so größer ist die Haftintensität am W., um so größer die Benetzbarkeit. Letztere wird durch die von den Chemikalien adsorbierte Gasschicht beeinflusst. Mit steigender Temp. werden Stoffe wie Naphthalin, Acetanilid in lufthaltigem W. weit weniger benetzbar, dagegen in luftfreiem W. benetzbarer. Relativ unbenetzbare Stoffe wie Anthracen u. Carbazol sinken beim Abkühlen der erwärmten Suspensionen allmählich unter. Mit zunehmendem Dispersitätsgrad nimmt die Benetzbarkeit ab. Stalagmometr. Messungen für 2 Siebgute geben Aufschluß über die Caprylsäure- u. Ölsäureadsorption an den untersuchten Stoffen. Die tabellar. geordneten Versuchsdaten ergeben eine Reciprozität der Benetzbarkeiten für W. u. Fettsäuren. Werden oberflächenakt. Stoffe wie Amylalkohol, Kresole dem W. zugefügt, so läßt sich die Benetzbarkeit erhöhen. Es genügen 15 cm einer o-Kresollsg. von einer Konz. 1 : 75000, um 0,1 g Anthracen (Siebgut II, Maschenweite 0,18) völlig in den Schaum zu bringen, während von Acetanilid 20% u. von β-Naphthylamin 65% in W. untersinken.

Es wurde ferner die Wrkg. von Kolloiden wie Saponin, Gelatine, Dextrin, Wasserglas auf die W.- wie auch Ölbenetzung der eingangs erwähnten Chemikalien untersucht, u. gefunden, daß diese eine mehr oder weniger große Schutzkolloidwrkg. ausüben u. damit die Haftintensität gegenüber W. erhöhen. Erzeugt man Schäume in einer wss. Suspension von Naphthalin mit Hilfe von Ölsäure u. i-Amylalkohol, so genügt ein geringer Zusatz von Gelatine, um das Naphthalin größtenteils aus dem Schaum zu entfernen. Die Kolloide wirken hier wie bei der Erzflotation, sie verdrängen die Öle u. sonstigen oberflächenakt. Flotationsmittel von der Oberfläche. Demnach lassen sich Öle, Fette, die an Chemikalien durch Adsorption gebunden sind, durch gut benetzende Kolloide in wss. Lsg. entfernen. In diesem Zusammenhange wird die Trennung zahlreicher Stoffe von verschiedener Wasserbenetzbarkeit aus Stoffgemischen durch fraktionierte Sedimentation oder nach dem Schaumschwimmverf. an Hand einiger Ausführungsbeispiele erläutert.

2. Studien an Mineralien. Die stalagmometr. Bestst. der Adsorptionsgrößen von Erzen u. Gangarten für Ölsäure (ölsaures Na) wurden an *Kupferkies, Molybdänglanz, Bleiglanz, Zinkblende, Pyrit, Feldspat, Quarz* durchgeführt. Es ergibt sich vorstehende Reihenfolge, bei der Kupferkies die Ölsäure besonders gut, Pyrit wesentlich schlechter adsorbiert, Feldspat u. Quarz so gut wie gar nicht adsorbieren. Die angegebene Adsorptionsmeßmethode gestattet nicht nur das Verh. der Mineralien bei der Erzflotation, sondern auch die Wrkg. von Elektrolytzusätzen u. die flotationshemmende Wrkg. von Kolloiden wie Gelatine, Saponin festzustellen. Hiernach ergibt sich eine Beziehung zwischen ÖladSORPTION u. Flotation. Je besser ein Stoff vom Öle benetzt wird, um so besser ist seine Flotierbarkeit. Bemerkenswert ist die auf elektroendosmot. Wege gemachte Feststellung, daß sowohl Feldspat u. Quarz, ebenso die sulfid. Erze negativ geladen sind; nur der *Schwerspat* war positiv geladen. Die Unters. der schaumzerstörenden Wrkg. der Anionen u.

Kationen auf lyophobe Schäume ergab, daß auch die Gasblasen negativ geladen sind; die gleiche negative Ladung besitzen die Öle. Elektrostat. Kräfte spielen somit bei der Ölsorption sicherlich nicht die Hauptrolle. Schließlich wird noch kurz der Einfluß der Elektrolyte auf die Stabilität der *Schaumsysteme* zusammengefaßt. Bei der Unters. der die 3-phasigen Schaumsysteme zerstörenden Wrkgg. der Schutzkolloide ergab sich eine Reihenfolge, die sich mit der bekannten Gold-(zahlreihe annähernd deckt. (Chem.-Ztg. 48. 633—34. 673—74.) K. WOLF.

W. B. S. Bishop, *Die Herstellung von Äthyläther nach Williamsons Methode.* (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 23; C. 1924. I. 2678). Berichtigung eines Druckfehlers. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 148.) RÜHLE.

Seth B. Hunt, Mount Kisco, übert. von: **Matthew D. Mann Jr.**, Roselle, und **Robert B. Lebo**, Elizabeth, New Jersey, *Reinigen und Geruchlosmachen von Isopropylalkohol.* Der aus olefinhaltigen Gasen gewonnene Isopropylalkohol wird mit Hypochloriten, Chlorkalk. u. O-abgebundene Stoffen, $K_2Cr_2O_7$, MnO_2 , nötigenfalls unter Zusatz von Alkalien behandelt u. dann dest. (A. P. 1491916 vom 8/9. 1921, ausg. 29/4. 1924.) FRANZ.

Evence Coppée & Cie., Belgien, *Entwässern von flüchtigen Fettsäuren.* Man kocht eine Mischung der Fettsäuren (Ameisen-, Essig-, Propion-, Buttersäure etc.) mit W. unter einer Schicht eines in letzterem nicht oder wenig l. Körpers, wie Bzl., Toluol, Buttersäuremethylester o. dgl. u. rektifiziert die entstehenden Dämpfe derart, daß ein keine Säuren enthaltendes Dampfgemisch von einem Minimalsiedepunkt (z. B. 83° bei Anwendung von Buttersäuremethylester) erhalten wird, welches Dampfgemisch oben aus der Kolonne abgeführt wird, während man die entwässerte Fettsäure aus dem unteren Teil derselben abzieht. — Das Dampfgemisch wird kondensiert, der in W. unl. Körper von ersterem getrennt u. wieder in den Kreislauf zurückgeführt. Die Fettsäuren werden schließlich in einer besonderen Kolonne rektifiziert, um sie von den letzten Spuren des Esters o. dgl. zu befreien. (F. P. 565265 vom 19/4. 1923, ausg. 23/1. 1924.) OELKER.

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, (Erfinder: **Ludwig Gaßner**), Frankfurt a. M., *Herstellung haltbarer fester Präparate aus Cyanidlösungen*, dad. gek., daß den Cyanidlsgg. Quellungsmittel, wie Agar-Agar, Laminarsäure, Karagheenschleim usw., bis zur B. einer Gallerte zugesetzt werden. — Die Erzeugnisse sind selbst bei offenem Liegen an der Luft unverändert haltbar. (D. R. P. 400069 Kl. 12k vom 10/11. 1922, ausg. 31/7. 1924.) KÜHLING.

J. Michael & Co., Berlin, *Herstellung von Salzen der Ferricyanwasserstoffsäure*, dad. gek., daß man die entsprechenden ferrocyanwasserstoffsäuren Salze mit Chlorkalk verrührt u. CO_2 einleitet. — Es werden Zerss. vermieden. (D. R. P. 400189 Kl. 12k vom 17/5. 1923, ausg. 2/8. 1924.) KÜHLING.

Camille Deguide, Enghien, Frankreich, *Bariumcyanid.* Ein Gemisch von Kohle u. annähernd molekularen Mengen $BaCO_3$ u. Ba_2SiO_4 wird im Stickstoffstrom geglüht. Unter Vermeidung des Schmelzens des $BaCO_3$, an dem bekanntlich die techn. Verwertung des Verf. von Margueritte u. Sourdeval scheiterte, entsteht ein Gemenge von $Ba(CN)_2$, Ba_2SiO_4 u. gewissen Mengen anderer Stoffe, welches zur Herst. von NH_3 oder Alkalicyanid verwendet werden kann. (A. P. 1501840 vom 4/12. 1923, ausg. 15/7. 1924.) KÜHLING.

E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, übert. von: **Evarts G. Loomis**, Newark, New Jersey, *Reinigen von Campher.* Der Rohcampher wird zum Schmelzen erhitzt, der geschmolzene Rohcampher wird von dem unteren Ende des Schmelzgefäßes langsam durch ein erhitztes Rohr in den Teil eines Verdampfgefäßes geführt. Während des Durchgangs durch das erhitzte Rohr werden die Verunreinigungen in nicht flüchtige Stoffe oder in Verb., die eine vom Campher

wesentlich verschiedene Flüchtigkeit besitzen, umgewandelt. Die aus dem Verdampfer entweichenden Campherdämpfe werden durch Skrubber in den Kondensationsraum geleitet. (A. P. 1486 097 vom 16/3. 1918, ausg. 4/3. 1924.) FRANZ.

John Addyman Gardner und **May Williams**, London, *Herstellung von Chinolin und Chinolinderivaten*. Als oxydierend wirkende NO_2 -Verb. verwendet man an Stelle des Nitrobenzols *Chlorpikrin*. Man erhitzte in Gemisch von Anilin, Glycerin, konz. H_2SO_4 u. Chlorpikrin unter Rückfluß; hierbei entsteht *Chinolin*, Kp.₇₆₀ 230—232°. *6-Methylchinolin*, Kp.₇₆₀ 251—253°, Kp.₆₅₅ 164—165° aus p-Toluidin. *8-Methylchinolin*, Kp.₇₆₀ 241—242°, Kp.₇₁₄ 150—154° aus o-Toluidin, *Chinaldin*, (Py-2-methylchinolin) aus Anilin, HCl, Paraldehyd, Chlorpikrin, Kp.₇₆₀ 243—245°. *5,8-Dimethylchinolin*, Kp.₇₆₀ 264—266°, Kp.₂₇₃ 219—221° aus p-Xylidin (2-Aminop-Xylol). *8-Oxychinolin*, F. 75°, aus o-Aminophenol, *Alizarinblau*, aus β -Aminolizarin. (E. P. 198462 vom 13/3. 1922, ausg. 28/6. 1923.) FRANZ.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

F. Kirchhof und **O. Matulke**, *Über die Verbrennungswärme von Rohkautschuk und Schwefelsäurekautschuk*. Die Verbrennungswärme von chem. reinem *Parakautschuk* (Crepe hell) beträgt 10,700 cal. pro g, die molekulare V. W. demnach 1456,6 Cal. Die Analyse der Verbrennungsprodd. bestätigt die Formel $[\text{C}_2\text{H}_5]_x$ für Parakautschuk. — *Schwefelsäurekautschuk* (vgl. KIRCHHOF, Kolloid-Ztschr. 30. 176; C. 1922. III. 434), dargestellt aus 1. Parakautschuk in $\text{CCl}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (D. 1,84), 2. Kongokautschuk aus CCl_4 -Lsg. + H_2SO_4 , 3. aus demselben in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ (D. 1,74) zeigte niedrigere Verbrennungswärmen; bei 1. war die molekulare V. W. 1339; das Verhältnis C : H in diesem Umwandlungsprod. war dasselbe (10 : 16) wie im Rohkautschuk; die frühere Meinung von KIRCHHOF (l. c.), daß durch die H_2SO_4 -Behandlung das Verhältnis geändert wird, wird hiermit hinfällig. Bei den beiden anderen Prodd. war die molekulare V. W. 1346 bzw. 1371 Cal., die Zus. dieser Verb. entspricht annähernd der Formel $[\text{C}_{100}\text{H}_{160}]_x\text{SO}_2$. Die Einw. von H_2SO_4 auf entharzten Rohgummi in indifferenten Mitteln verläuft unter positiver Wärmetönung, die mit dem Gehalt an gel. Kautschuk wächst; für Kongokautschuk ist sie bei gleicher Konz. etwas höher als für Para. Die Reaktionswärme ist vielleicht auf teilweisen Abbau des Kautschuk-Mol., zum Teil aber auch auf Oxydation der depolymerisierten Anteile (unter Red. der H_2SO_4 zu SO_2) zurückzuführen. Der Umwandlungsprozeß selbst (innere Polymerisation) scheint mit Wärmeabsorption verbunden zu sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1266—70.) HABERLAND.

O. de Vries, *Latex und Kautschuk einzelner Bäume*. I. *Methodik*. Versuchsreihen an Proben mit unverd., 1 : 1 verd. u. auf konstanten Kautschukgehalt (z. B. 15%) gebrachter Latex. Muster von Bäumen mit kleiner (ca. 4 g) u. großer (z. B. 58,71 g) täglicher Latexausbeute. Der Kautschukgehalt blieb von Tag zu Tag ziemlich konstant, wechselte aber stark von Baum zu Baum (ca. 17—50%), ebenso Vulkanisationszeit (90—160 Minuten) u. Viscosität (14—90) bei Crêpe. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 4. 249—67. 268—71. 1920. Buitenzorg.) GROSZFELD.

O. de Vries, *Latex und Kautschuk einzelner Bäume*. II. *Faktoren, die eine Änderung in der Zusammensetzung des Latex und in den Eigenschaften des Kautschuk bewirken*. (I. vgl. vorst. Ref.). Das Öffnen von Schnitten an Bäumen die einige Zeit geruht haben, hatte bei einem Baum nur eine kleine Änderung im Kautschukgehalte des Latex zur Folge, bei zwei anderen eine Abnahme von 66 bzw. 54% auf etwa 30%. Verlegung der Zapffläche ändert in vielen Fällen die Eigenschaften des Kautschuks nicht, in einigen aber doch. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 4. 361—79. 380—82. 1920. Buitenzorg.) GROSZFELD.

W. H. Arisz, *Über den Einfluß starken Zapfens auf die chemische Zusammensetzung des Latex*. Bei einem stark angezapften Baum mit Ringschnitt bis auf das

Holz wurde nach Analysen von **L. R. E. Schultz van Vlissingen** folgendes beobachtet: Unabhängig von der Kautschukkonz. blieb das Verhältnis Harzstoffe: Kautschuk konstant. Organ. Scrumbestandteile blieben 14 Tage konstant, dann Abnahme. N-Substanz einige Tage ziemlich konstant, dann Abnahme auf die Hälfte; auch das Verhältnis N:Kautschuk nahm ab. Die Konz. der Aschenbestandteile blieb fast gleich. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 4. 27—29. 30—31. [1919]. 1920. Djember.) GROSZFELD.

O. de Vries, *Weitere Angaben über den Einfluß des Zapfens auf Latex und Kautschuk*. Verlängerung des Schnittes, Vergrößerung der Anzahl der Zapfschnitte, Zapfen bis auf das Holz wirkten ähnlich wie schweres Anzapfen (vgl. vorst. Ref.) Ohne erheblichen Einfluß waren hoher oder niedriger Schnitt, Tageszeit, Zapfen mit Driptins. Der sogenannte *gelbe Latex* aus Rinde liefert langsam vulkanisierenden Kautschuk, ist eine Art vorgebildeter Latex u. wird bei geregeltem Zapfen durch den nachgebildeten weißen Latex ersetzt. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 4. 313—30. 331—34. 1920. Buitenzorg.) GROSZFELD.

J. C. Hartjens, *Einige an die Beschaffenheit von bei der Latexbearbeitung gebrauchtem Wasser zu stellenden Anforderungen*. Nicht geeignet sind durch Mikroorganismen oder mechan. verunreinigte WW., zu hoher Gehalt an l. Salzen, saure Rk. (H_2SO_4), größere Mengen von Fe-, Ca- u. Mg-Salzen. Beschreibung von Reinigungsanlagen, besonders von Jewell-Filtern. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 4. Allg. Teil 382—92. 1920. Malang.) GROSZFELD.

W. Spoon, *Über die Verwendung von Brackwasser bei der Verarbeitung von Hevea-Latex*. Brackw. (Gemisch von Süß- u. Seew.) wirkt schädlich (Hygroskopisch werden, Änderung der Vulkanisationszeit) bei 2,25 g/l Cl bei ungerändertem Sheet, von 5,0 g/l Cl an bei Crêpekautschuk. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 5. 115—27. 128—29. 1921. Buitenzorg.) GROSZFELD.

J. C. Hartjens, *Entkalkung kalkhaltiger Wässer zwecks Kautschukbereitung*. Zur Entkalkung der Wässer des Malangschen Südgebirges, die infolge vorzeitiger Koagulation des Latex großen Schaden anrichten, eigneten sich nicht die Jewellfilter (Alaunfilter), wohl aber Ausfällung mit berechneten CaO-Mengen bei nachfolgender Filtration durch Sand: CaO-Abnahme von 150—200 mg auf 40 mg u. weniger in 1 Liter. Fauliges W. kann vorher durch Jewellfilter vorgereinigt werden. Die Behandlung mit CaO wirkt auch sterilisierend, Verwendung bei der *Versorgung mit Trinkw.*, in welchem Falle aber ein Überschuß von CaO anzuwenden ist. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 4. 397—422. 423—28. 1920. Malang.) GROSZF.

O. de Vries, *Einfluß der Verwendung von Serum beim Verdünnen des Latex*. Verdünnung mit Serum vom vorigen Tage statt mit W. (Ersparung von Essigsäure oder bei Mangel an W.) hat keinen ungünstigen Einfluß auf die gleichmäßige Beschaffenheit des Kautschuks, wenn man nach einigen Tagen wieder mit frischer Portion beginnt. Bei länger fortgesetzter Verwendung bewirken sich anhäufende Zersetzungsprodd. einen ziemlich schnell vulkanisierenden Kautschuk u. andere Ungleichmäßigkeiten. Crêpes waren bei Verwendung von Serum bei langsamem Trocknen weniger Wasserflecken unterworfen als mit W. Beim Verdünnen mit Serum bei sofortiger Verarbeitung selbst bis zu sehr niedrigen Gehalten an Kautschuk bleibt die Vulkanisationsgeschwindigkeit konstant (mit W.: Abnahme); dieselbe wird durch die Konz. des Serums, worin koaguliert wird, beherrscht; wird aber erst am folgenden Tage verarbeitet, so liefert Verdünnung mit Serum eine stärkere Reifung als mit W. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 5. 279—93. 294—95. 1921. Buitenzorg.) GROSZFELD.

W. Bobiloeff, *Untersuchungen über die Stärke von Hevea Brasiliensis*. Bast u. Holz von Hevea sind ausgesprochene Stärkereservoirs. Im Cambium wird Stärke zur B. neuer Gewebe verbraucht, Markstrahlen enthalten gleiche Mengen Stärke

wie die umliegenden Zellen. Beschreibung des Stärketransportes aus den Blättern in den Stamm u. durch die Markstrahlen in das Holz. Bei Neubildungen von Blättern wird nur ein kleiner Teil des großen Vorrates verbraucht. Die reichliche Ansammlung von Stärke in den Zellen um die Milchgefäße u. das Verschwinden der Stärke beim Anzapfen oberhalb u. unterhalb der Zapfstelle deuten auf enge Beziehungen zwischen Latexb. u. Stärke hin. Wegen des großen Stärkevorrates u. der Möglichkeit der Stärkediffusion ist ein schädlicher Stärkemangel infolge Zapfens bei n. Bäumen nicht zu befürchten. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 4. 71—118. 119—21. 1920. Buitenzorg.) GROSZFIELD.

W. Bobilioff, *Über den Ursprung des Milchsaftes von Hevea Brasiliensis auf Grund von Versuchen an Bäumen mit Ringschnitten*. Bei Ringen unten am Stamm wird anfangs geringe Abnahme, dann Zunahme der Produktion, im Winter eine starke Verminderung dann wieder Erhöhung beobachtet; Bäume mit Ringen hoch am Stamm zeigen Neigung zur Verringerung der Ausbeute an Milchsaft, besonders stark mit Ringen oben u. unten oder gar nach Kappen auf Stumpf. Aus den Verss. wird abgeleitet, daß der meiste Latex beim Zapfen aus dem Stamm selbst stammt u. daß die Latexb. im Unterstamm bei okulierten Bäumen auf die Latexb. dieser Bäume ohne prakt. Einfluß ist. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 4. 221—34. 235—36. 237—38. 1920. Buitenzorg.) GROSZFIELD.

W. Bobilioff, *Über die Beziehung zwischen Produktion und Reihenanzahl der Milchsaftgefäße in der Rinde von Hevea Brasiliensis*. Berechnungen, aus denen hervorgeht, daß die Produktivität auffällig mit der Zahl der Reihen steigt oder fällt. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 4. 383—90. 391. 1920. Buitenzorg.) GROSZFIELD.

F. C. van Heurn, *Schimmeln von Sheets*. Die Behandlung mit KMnO_4 hat sich nicht bewährt. Es empfiehlt sich normalerweise gegen Schimmel kein Desinfektionsmittel anzuwenden. Bereits mit Schimmel bedeckte Sheets kann man mit W. reinigen u. dann eben in eine 2%ig. Formalinslg. tauchen. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 5. 74—76. 1921.) GROSZFIELD.

J. C. Hartjens, *Flecken auf Sheets in bezug auf die Verwendung von Sulfid und Bisulfid*. Bei Verwendung von Sulfid oder Bisulfid ($> 0,25$ g/l. Latex) treten leicht häßliche dunkle Flecken, nach Zahl u. Aussehen, auch bei gleicher Arbeitsweise, wechselnd, auf. Die Flecken sind vor dem Räuchern unsichtbar u. treten bereits nach 1—2 tägigem Räuchern deutlich auf, nicht nur an der Oberfläche, sondern den ganzen Kautschuk durchsetzend. Der Gehalt an W. ist im noch feuchten Zustande an den fleckigen Stellen kleiner als sonst. Die Erscheinung tritt während des ganzen Jahres auf. Ungleichmäßiges Räuchern ist nicht die Ursache, Auslaugen im gepreßten Zustande vergrößert die Flecken der Sheets. Von Einfluß ist der Latexzustand (Gerinnung, vorzeitige Koagulation). Beseitigung des Fehlers durch gänzlichen oder teilweisen Ersatz von Sulfid oder Bisulfid durch andere Antikoagulationsmittel. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 4. 137—58. 159—61. 1920. Malang.) GROSZFIELD.

F. C. van Heurn, *Über die große Bedeutung des Ausspülens frisch bereiteter Sheets in strömendem Wasser und über den weißen Streifen, die bisweilen auf dem Durchschnitt von Sheets zu sehen ist*. Der weiße Streifen ist durch W. bedingt, etwa infolge ungenügenden Trocknens. Bei Ggw. von den hygroskop. Serumbestandteilen kann derselbe auch nach gutem Trocknen infolge von Wasseranziehung erneut wieder eintreten. Bekämpfung durch gründliches Wässern der frischen Sheets. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 5. 187—91. 192—95. 1921.) GROSZF.

W. Spoon, *Die freiwillige Koagulation von Hevea-Latex unter Luftabschluß bei Gegenwart von Kalksalzen*. Fortsetzung der früheren Verss. (Vgl. S. 1745.) In den Monaten Mai-Juni verlief die freiwillige Koagulation in 20 Stdn. vollständig, festes

Koagulat, klares Serum, Juli-September aber nicht. In letzteren Monaten wurden durch Zusatz von 2—3 g Zucker/l Latex u. bis zu 1 g CaCl₂ gute Ergebnisse erhalten. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 4. 273—88. 289—91. 1920. Buitenzorg.) GROSZFELD.

O. de Vries und **W. Spoon**, *Einige weitere Ergebnisse über freiwillige Koagulation*. Weitere vergleichende Verss. (vgl. vorst. Ref.) über freiwillige Koagulation an der Luft bzw. unter Luftabschluß sowie unter Zusatz von Zucker ergaben bei allen Proben prakt. gleiche Zugfestigkeit u. gleiches Kurvengefälle, bei freiwilliger Koagulation kürzere Vulkanisationszeit, höhere Viscosität. Bei Anzapfen von Bäumen nach Ruhezeit verläuft die freiwillige Koagulation gut, weniger gut bei stark gezapften Bäumen; das starke Zapfen war aber ohne Einfluß auf Reifung (Eiweißzers.), die in den 2 Tagen zwischen Koagulation u. Verarbeitung des Coagulums vor sich ging. Beschreibung einiger Verss. in großem Maßstabe auf 2 Plantagen, wobei gute Koagulation u. n. Kautschukeigenschaften, aber ein etwas weniger gutes äußeres Aussehen des Crêpe erhalten wurden. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 4. 292—307. 308—11. 1920. Buitenzorg.) GROSZFELD.

O. de Vries, *Untersuchungen über verschiedene Koagulationsmittel*. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 4. 163—209. 210—19. — C. 1920. IV. 344.) GROSZF.

O. de Vries, *Die Rolle von Enzymen bei der Koagulation von Hevea-Latex*. Zu unterscheiden sind Aufrahmung (reversibel, Wrkg. der Schwerkraft), Ausflockung oder Flocculation (Zusammentritt der Kautschukteilchen zu feinen Flocken, aber nicht zu Klumpen, scheinbar reversibel, Unterschied mkr.) u. die Gerinnung oder Koagulation. Das in Hevea-Latex vorhandene Enzym kann nicht die Fl. deemulsifizieren, sondern nur eine Koaleszenz zustande bringen, wenn die Deemulsifikation durch andere Mittel zustande gekommen ist; daher wird das Enzym zweckmäßig als *Koalase* bezeichnet. Die Wrkg. ist ziemlich langsam u. nicht unentbehrlich, verschiedene Mittel bringen auf viel schnellere Weise Koaleszenz zustande. Bei natürlicher oder freiwilliger Koagulation zuerst B. von Säure durch Bakterien, wodurch die Kautschukkügelchen entladen werden, genügt aber nicht zur Herst. des Zusammenhanges, Beweis mit erhitzt gewesenem enzymfreiem u. mit Bakterien wieder geimpftem Latex. Bei gewöhnlicher Koagulation mit Essig ähnlicher Vorgang. Erst große Säuremengen bewirken auch Koaleszenz. Von fremden Enzymen wirkt *Papain* auf Latex koagulierend, *Pepsin* nicht. — Erwünscht u. zu erstreben ist prakt. ein solches Zustandbringen von Koaleszenz, daß plast. Kautschuk mit unveränderten Vulkanisationseigenschaften erhalten wird. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 8. 219—25. 226—32. Buitenzorg.) GROSZFELD.

O. de Vries, *Koagulationserscheinungen bei Hevea-Latex*. I. *Bakterien oder ein Enzym*. (Vgl. vorst. Ref.) Sogenannte „Baktericiden“ wie Toluol, Chlf. u. Thymol, die die freiwillige Koagulation (K.) nicht behindern, töten auch nicht die Bakterien im Latex. Unverändert bleiben Verlauf, Gasentw., Zerss. an der Oberfläche, Geruch, B. von H₂S. Nur große Gaben hemmen einzelne Umsetzungen. Von sogenannten „Enzymgiften“ verhindert nur KCN in genügend großer Menge bei alkal. Rk. die K., beim Ansäuern B. eines steifen Coagulums aber ohne Gasbläschen u. mit weißer oder roter Oberfläche. KCN verhindert also weder die B. von Säure noch vernichtet es die Koalase sondern nur andere Enzyme u. Bakterien. HCN hemmt nur in großer Konz. die K., ohne sie ganz zu verhindern (Latex tagelang mit 2,7 g HCN/l), H₂S wirkt ungefähr wie HCN. Die Erscheinung der „unregelmäßigen Reihen“ (fl. bleiben bei größerer Säurezugabe) hat mit Enzymwrkg. nichts zu tun. Durch möglichst steriles Auffangen des Latex kann derselbe 2—4 Wochen fl. bleiben (Abwesenheit säurebildender Bakterien), wobei aber die Koaleszenzfähigkeit unverändert im frischen u. alten Latex besteht. Bei niedriger Temp. bleibt die frei-

willige K. einige Tage aus, doch wird die Koaleszenzfähigkeit ebenso wie bei sterilem Latex nicht beeinträchtigt. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 8. 233—63. 264—81. Buitenzorg.) GROSZFELD.

O. de Vries und **W. Spoon**, *Kautschukbereitung nach dem Ilcken-Down-Verfahren*. Das Ilcken-Down-Verf. besteht aus 3 Vorgängen: 1. freiwillige Koagulation unter Luftabschluß u. Zusatz von „Coagulant, Gemisch A“, 2. Behandlung von Coagulum u. Serum am folgenden Tage mit „Coagulant, Gemisch B“, 3. bei Crêpebereitung, Behandlung des frischgewalzten Crêpe mit einer Lsg. von $\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. An mehreren Versuchsreihen nach dem Verf., auch auf 2 Plantagen war eine Mehrausbeute an Kautschuk nicht festzustellen; die chem. Zus. des Kautschuk war n., außer etwas erhöhtem Gehalt an W. u. Extrakt; Zugfestigkeit, Kurve, Viscosität u. Vulkanisationsgeschwindigkeit waren n., letztere etwas verringert; besondere Vorteile gegenüber gewöhnlicher Arbeitsweise oder gewöhnlicher Koagulation unter Luftabschluß wurden nicht festgestellt. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 5. 204—18. 219—22. 1921. Buitenzorg.) GROSZFELD.

S. Halen, *Tabelle der neueren Verfahren zur Fällung von Kautschukmilch*. Patentbericht. (Kunststoffe 14. 117—18.) PFLÜCKE.

P. Hoffmann, *Neuerungen an Gummimischwalzwerken*. (Gummi-Ztg. 38. 1050 bis 1051. 1080—84. Zehlendorf.) PFLÜCKE.

O. de Vries und **H. J. Hellendoorn**, *Veränderungen beim Aufbewahren von vulkanisiertem Kautschuk*. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 4. 429—50. 451—57. — C. 1921. II. 411.) GROSZFELD.

W. Spoon, *Über ein neues Vulkanisierungsverfahren*. Das Verf. von PEACHEY (E. P. 129826), Einw. von $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2$ auf Kautschuk, hat den Vorteil der k. Einw. u. läßt gegenüber S_2Cl_2 die Verwendung von Teerfarbstoffen zu. Nachteile sind B. von H_2O , schwierige prakt. Ausführung. Besondere Aussichten hat das Verf. zur Herst. von Kautschuk-Fußböden u. -Sohlen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 4. Allg. Teil 361—63. 1920. Buitenzorg.) GROSZFELD.

O. de Vries und **H. J. Hellendoorn**, *Einfluß einiger Bereitungsfaktoren auf die Haltbarkeit des vulkanisierten Erzeugnisses*. Ohne Einfluß waren: stärkeres oder schwächeres Crêpen, Essigmenge ($\frac{1}{2}$ —2 ccm/l Latex), Koagulation mit H_2SO_4 ($\frac{1}{4}$ bis 1 ccm/l Latex), Koagulation mit Zucker, Koagulation mit NaCl. Gereifter Kautschuk gab anscheinend ein rascheres Gefälle der Dehkurve aber keinen Rückgang der Zugfestigkeit. Kautschuk nach dem Verf. von KERBOSCH gab rascheres Gefälle u. etwas raschere Abnahme der Zugfestigkeit. Vorkoagulation liefert ein ebenso rasches Gefälle wie Nachkoagulation von gewöhnlichem Crêpe, aber einen rascheren Rückgang der Zugfestigkeit. Geringere Qualitäten lieferten raschere Abnahme des Gefälles, wobei aber die Zugfestigkeit bei verschiedenen Proben rund $1\frac{1}{2}$ Jahr gut blieb. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 4. 458—69. 470—72. 1920. Buitenzorg, Delft.) GROSZFELD.

Winslow H. Herschel, *Die Konsistenz von Gummibenzollösungen*. Viscositätsbestst. mit dem Ostwaldschen Viscosimeter sind für Gummilsg. nicht zu empfehlen, da hierbei eine Unterscheidung zwischen viscossem u. plast. Material nicht möglich ist. Vf. empfiehlt das Viscosimeter von BINGHAM, bei welchem die Fließgeschwindigkeit variiert werden kann. Wenn dort das Verhältnis der inneren Reibung zur Fließgeschwindigkeit konstant ist, handelt es sich um eine viscosse, andernfalls um eine plast. Lsg. Bei viscosen Lsgg. sollte die Viscosität in Gewichten ausgedrückt werden. Bei plast. Material sind unbedingt zwei Zahlenangaben nötig, um die Konsistenz auszudrücken. (Ind. and Engin. Chem. 16. 927.) PIECK.

—, *Richtlinien für die Farbenwahl bei farbigen Gummivaren*. Überblick über

die Ostwaldsche Farbenlehre. Anwendung bei der Herst. von farbigen Gummimischungen. (Gummi-Ztg. **38**. 1014—16.)
PIECK.

H. Rauch, *Die Veränderungen der Gummischläuche bei Verwendung der gebräuchlichsten desinfizierenden Lösungen.* Zur Unters. gelangten 6 verschiedene Schlauchsorten mit 4,8, 16,41, 34,20, 37,55, 51,93, 53,37% Asche, die 3 Monate in Formalin 1- u. 5%ig, Soda 1- u. 5%ig, Antiformin 5%ig, Calciumbisulfit 1:3, saures Fluorammon 0,5- u. 5%ig gelegt wurden. Die neutralen Desinfektionsmittel greifen am wenigsten an, die alkal. wirkenden stärker, am stärksten die sauer reagierenden, u. zwar desto mehr, je höher der Aschengehalt des Schlauches ist. (Wechschr. f. Brauerei **41**. 147—48.)
PIECK.

C. W. Sanderson, *Rohgummiprüfung — Vulkanisationsgrad.* Bisher bestand die Rohgummiprüfung meist darin, daß von einer Gummi-S-Mischung eine Anzahl Stufenheizungen ausgeführt wurden u. man dann diejenige, die die optimalen physikal. Zahlen gibt, herausuchte. SCHIDROWITZ (Journ. Soc. Chem. Ind. **38**. 347; C. 1920. II. 695) hat eine Methode zur Best. der richtigen Heizung angegeben, die von DE VRIES weiter ausgearbeitet wurde. Die vom Vf. angegebene Methode unterscheidet sich von der de Vriesschen nur durch einen anderen Standardpunkt. Es wird eine Mischung aus 100 Tln. Gummi u. 10 Tln. S 3 Stdn. bei 141° geheizt u. eine Anzahl von Zerreißzahlen bestimmt. In einer Kurve wird die Dehnung in % als Abszisse, die Festigkeit in kg/qcm als Ordinate aufgetragen. In dieser Kurve definiert Vf. den Kurvenwinkel („slope“) als: Dehnung in % bei 672 kg Belastung minus Dehnung bei 386 kg, dividiert durch 2,5. Dann wird die Entfernung vom Standardpunkt, in diesem Fall eine Dehnung von 850% bei 840 kg Belastung, gemessen, ausgedrückt in Dehnungseinheiten. Zahlreiche Verss. haben ergeben, daß ein Unterschied in der Heizzeit von 60 Min. eine Verschiebung des Standardpunktes um 13,5 Einheiten bedingt, so daß sich jederzeit die Lage der Kurve bei günstigster Heizzeit extrapolieren läßt. Bei dieser Prüfung werden aber nur die physikal. Zahlen berücksichtigt, die Alterungseigenschaften müssen gesondert bestimmt werden. Die Prüfmischung kann ebenso gut bei 148° geheizt werden, wodurch sich die Heizzeit verkürzt. — Für minderwertige Rohgummisorten müssen natürlich andere Standardpunkte gewählt werden, entsprechend der Lage der Festigkeits-Dehnungskurve. (Ind. and Engin. Chem. **16**. 966—68.)
PIECK.

Rubberproefstatie in Nederlandsch-Indie, *Die Bestimmung der Viscosität als relative Viscosität.* Angabe ausführlicher Vorschriften. Tabellen zur Umrechnung des Viscositätsindex auf relative Viscosität. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **4**. 122—31. 132—36. 1920.)
GROSZFELD.

W. Spoon, *Einiges über Chinosol.* Nachzutragen (vgl. Cautchouc et Gutta-percha **18**. 10831; C. 1921. IV. 197) ist rechnerische Best. des *Orychinolins* (O) darin: O = 9,05 (S — 0,41 K). Auch durch A. (95—96%ig) kann K₂SO₄ quantitativ abgetrennt werden. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie **4**. 335—43. 344—45. 1920. Buitenzorg.)
GROSZFELD.

Norwalk Tire and Rubber Company, übert. von: **William Fraser Russel**, Norwalk, Connecticut, V. St. A., *Beschleuniger der Vulkanisation von Kautschuk oder kautschukähnlichen Stoffen.* Als Vulkanisationsbeschleuniger verwendet man Harnstoff oder seine Derivv., wie Methyl-, Äthylharnstoff, Biuret, Semicarbazid, die Verb. können auch in wss. Lsg. benutzt werden. (A. P. 1503429 vom 4/8. 1919, ausg. 29/7. 1924.)
FRANZ.

Dunlop Rubber Company, Limited, London und **D. F. Twiss**, Erdington, Birmingham, *Selbst vulkanisierende Kautschukmassen.* Man vermischt eine Lsg. von Kautschuk, ZnO, Schwefel, kurz vor dem Gebrauch mit einer Lsg. von Kautschuk

u. dem Zn- oder Cd- u. oder -Isopropylxanthogenat, worauf die Vulkanisation sofort ohne Anwendung von Wärme beginnt, das Verf. dient zum Kleben von Kautschukgegenständen, Ausbessern von Radreifen usw. Das flüchtige Lösungsm. kann teilweise durch Baumwollsaatöl oder fl. Balata-Harze ersetzt werden, ferner können der Mischung Farb- u. Füllstoffe zugesetzt werden. (E. P. 215796 vom 25/6. 1923, ausg. 12/6. 1924.) FRANZ.

Goodyear Tire & Rubber Co., übert. von: **R. S. Burdette**, Akron, Ohio, U. S. A., *Plastische Masse zur Herstellung von Kernen und Formen zum Vulkanisieren von hohlen oder geformten Kautschukgegenständen*. Man verwendet eine Mischung von Sand, Zucker u. W., die Oberfläche kann mit Talk u. Glucose oder einem wasserdichtmachenden Stoff überzogen werden. Nach dem Vulkanisieren usw. wird der Zucker gelöst, so daß der Kern leicht entfernt werden kann. (E. P. 217217 vom 2/6. 1924, Auszug veröff. 30/7. 1924. Prior. 9/6. 1923.) FRANZ.

Plantation Rubber Manufacturing Company, Limited und **Morland Micholl Dessau**, London, *Verzieren und Bedrucken von Kautschukgegenständen*. Man behandelt die Oberfläche des unvulkanisierten Kautschuks mit Porzellanerde, Kreide usw., die nötigenfalls gefärbt sein können, u. überzieht dann mit einer durchscheinenden Schicht von Kautschukmilch; die Flächen können vorher bedruckt oder auf andere Weise verziert werden; hierauf wird nach dem Peachey-Verf. kalt vulkanisiert. (E. P. 213836 vom 20/12. 1922, ausg. 1/5. 1924.) FRANZ.

Plantation Rubber Manufacturing Company, Limited und **Morland Micholl Dessau**, London, *Bedrucken und Verzieren von Kautschuk*. Man erzeugt auf der Oberfläche von unvulkanisiertem Kautschuk Reliefverzierungen, indem man auf die klebrig gemachte Oberfläche geformte Kautschukstücke aufbringt oder ein Gemisch von Dextrin u. Kautschukpulver, z. B. Buchstaben usw., die erforderliche Klebrigkeit kann durch Überziehen mit Kautschukmilch erzeugt werden; der Kautschuk kann vor oder nach dem Bedrucken gefärbt werden. Vor der Vulkanisation nach dem Peachey-Verf. wird das Ganze mit einer durchscheinenden Schicht von Kautschukmilch überzogen. (E. P. 213837 vom 20/12. 1922, ausg. 1/5. 1924.) FRANZ.

Henry Gare und **George Gare**, Stockport, Chester, *Verwendung von Kautschukabfüllen*. Verbrauchte feste Kautschukreifen enthalten nach dem Entfernen der Hauptmenge des Weichkautschuks auf dem metallenen Grundbande Kautschukteile, die aus Hartkautschuk u. anhängendem Weichkautschuk von verschiedenem Vulkanisationsgrad bestehen, dieses Gemisch von Hart- u. Weichkautschuk wird pulverisiert u. dann durch Erhitzen unter Druck zu Gegenständen, Räder, Scheiben, Walzen usw. geformt. (E. P. 178920 vom 22/1. 1921, ausg. 25/5. 1922.) FRANZ.

Harvey Frost & Company Limited und **William Frost**, London, *Verfahren zum Ausbessern von Kautschukgegenständen insbesondere Radreifen*. Zum Vulkanisieren der ausgebesserten Stelle von Radreifen usw. verwendet man eine Form aus Metallegierungen, deren F. höher liegt, als die Vulkanisationstemp., aber niedriger als die den Kautschuk schädigende Temp.; man verwendet z. B. eine Legierung aus 1 Teil Sn u. 1 Teil Bi, oder aus 3 Teilen Pb, 3 Teilen Zn u. 1 Teil Bi. (E. P. 178205 vom 13/1. 1921, ausg. 11/5. 1922.) FRANZ.

Revere Rubber Co., Providence, Rhode Island, übert. von: **W. A. Gibbons** und **E. Hopkinson**, New York, V. St. A., *Herstellung von Kautschukfäden, -bändern, -röhren aus Kautschukmilch*. Kautschukmilch wird durch eine unterhalb der Koagulationsfl., verd. Essigsäure, angeordnete Düse mit dem erforderlichen Querschnitt in des Koagulationsbad gedrückt, die gebildeten Fäden werden, von einander durch Kämme usw. getrennt, durch das Koagulationsbad gezogen, über Walzen durch kaltes, dann durch w. Glycerin u. durch W. geleitet. Nach dem Trocknen werden die Fäden durch die Vulkanisationsbäder, z. B. erst durch eine

Lsg. von Zinkbutylxanthogenat u. Dibenzylamin, hierauf durch eine Lsg. von Schwefel in Bzl. u. CCl_4 gezogen; hierauf wird durch A. gehärtet u. getrocknet. Die Vulkanisationsmittel können auch der Kautschukmilch zugesetzt werden. (E. P. 214615 vom 10/4. 1924, Auszug veröff. 18/6. 1924. Prior. 17/4. 1923.) FRANZ.

R. Russel, Rhodes bei Manchester, und H. Broomfield, Hazel Grove, Stockport, *Gummierte Gewebe*. Als Bindemittel für Wollfaser u. dgl. zur Erzeugung von filzähnlichen Stoffen verwendet man Kautschukmilch. (E. P. 215968 vom 24/5. 1923, ausg. 12/6. 1924.) FRANZ.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

Albert Löb, *Die Bleichung von Ölen und Fetten*. (Vgl. TWISSELMANN, S. 560.) Die bayr. Bleicherden sind den amerikan. $1\frac{1}{2}$ — $2\frac{1}{2}$ -mal überlegen. Vf. teilt die Unterschiede der verschiedenen Erden hinsichtlich ihrer Bleichkraft mit. Die Erklärungen TWISSELMANN'S über die Ursache der Bleichwrkg. hält Vf. für irrig, da für die synthet. Gemische nicht Hydrosilicate, die den Hauptbestandteil der Bleicherden bilden, benutzt wurden. Eine Entaktivierung wird nicht durch Schlämmen, sondern durch zu hohe Trockentemp. bewirkt. Die Trocknung der Öle vor dem Bleichprozeß ist zwecklos. Vf. weist noch auf die geringen Aufsaugeverluste bei deutschen Bleicherden hin, die $\frac{1}{6}$ der Verluste bei amerikan. Bleicherden betragen. (Seifensieder-Ztg. 51. 433—34. Kitzingen a. M.) K. LINDNER.

C. Stiepel, *Die wirtschaftliche Bedeutung des Verfahrens der Entfettung von fetthaltiger Bleicherde nach D. R. P. 379124 für die Seifenindustrie und Seifen verbrauchende Industrien*. Vf. erörtert die Verff., welche die Gewinnung der Fette aus fetthaltigen Bleicherden gestatten. Störend bei der Trennung wirkt meist die tonartige Beschaffenheit der Bleicherde. Bei dem im D. R. P. 379124 (vgl. C. 1923. IV. 740) beschriebenen Verf. wird der Bleicherde der kolloidale Charakter genommen, so daß bei der Verseifung der Fette eine Trennung der entstehenden Seifenlsg. von der Erde erreicht wird. Am wirtschaftlichsten ist das Verf. bei der direkten Verwertung der Seifenlsgg. z. B. in der Textilindustrie. (Seifensieder-Ztg. 51. 534—35. Berlin.) K. LINDNER.

K. H. Bauer und K. Gonser, *Über die Durchlässigkeit von Filmen trocknender Öle*. Vf. prüfen die Durchlässigkeit von dünnen Filmen, die durch Eintauchen von Seidengaze in trocknende Öle u. nachfolgende Trocknung hergestellt werden. Die Filme werden aus Leinöl, Perillaöl, chinesischem Holzöl u. Leinölstandöl durch 2—3-monatliche Lufteinw. hergestellt. Vf. stellen fest, daß eine kolloidale Goldlsg. durch die Filme in dest. W. nicht diffundiert, während NaCl-Lsg. in das W. hineindiffundiert. Eine Ausnahme bildet der dicke Film aus Leinölstandöl. Auch Lsgg. von NH_4CNS u. Fe^{III} -Salz diffundieren wechselseitig durch die Filme. Ebenso diffundieren die Gase NH_3 , H_2S , CO_2 schnell durch die Filme, welche Vf. für semipermeable Membranen halten. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 31. 197—99. Stuttgart, Techn. Hochschule.) K. LINDNER.

A. Schmid, *Über das Ranzigwerden der Fette*. Vf. hat bereits früher (Ztschr. f. anal. Ch. 1898. 301) mitgeteilt, daß die B. von Aldehyden u. Ketonen die Ursache des Geruches ranziger Fette ist u. hat ebenso wie jüngst TSCHIRCH u. BARBEN (vgl. S. 1932) bei der Dest. im Wasserdampfstrom Destillate der flüchtigen Geruchsträger erhalten. Als Prüfung auf ranzige Fette schlägt Vf. Wasserdampfdest. u. Prüfung des Destillates auf Aldehyde oder Ketone vor. Ein ranziges Fett gibt eine Farbenstärke des Types P der Typenskala von ENZ. Die stärkste beobachtete Rk. entspricht dem Typ K. Als Reagens ist das salzsaure m-Phenylendiamin der fuchsinschwefligen Säure vorzuziehen. (Schweiz. Apoth.-Ztg. 62. 409—10. Frauenfeld.) K. LINDNER.

A. Eibner und Ed. Semmelbauer, *Zur Kenntnis der Fischöle. Quantitative Analyse und anstrichtechnische Eigenschaften eines Sardinentrans*. Während die Fischöle ihrer chem. Zus. nach an der Spitze der leinölartigen Öle stehen — die Fischölfettsäuren enthalten 5—6 Doppelbindungen — sind sie nach ihren maltechn. Eigenschaften hinter die leinöl- u. mohnölartig trocknenden Öle einzureihen. Die Fischöle trocknen anormal, die Filme erweichen wieder u. bleiben klebrig u. l.

Vff. untersuchen filtrierten *Sardinentrans*. Die aus dem verseiften Tran abgeschiedenen Säuren werden in 10%_{ig}. äth. Lsg. bromiert u. die reinen Bromide als $C_{22}H_{34}O_2Br_{10}$ identifiziert. Vff. nehmen die Entstehung von *Clupanodonsäuredekabromid* an u. folgern daraus, daß die Säure 5 Doppelbindungen enthält. Die Entbromung stößt auf Schwierigkeiten. Die *Clupanodonsäure* ist schwachgelb, dickfl. u. erstarrt bei -12° nicht. Das Mol.-Gew. ans der SZ. ist 322; berechnet $C_{22}H_{34}O_2$ 330,38. Die Formel bestätigen Vff. durch Isolierung des Pb-Salzes ($C_{22}H_{33}O_2$)₂Pb. Die durch Entbromung gewonnene Clupanodonsäure liefert beim Bromieren quantitativ Dekabromid. Die J-Zahl nach HÜBL-WALLER liegt mit 358—359 unterhalb der berechneten (384). Die freie Säure trocknet in 2 Tagen klebefrei, farblos u. hochglänzend u. gibt nach 30 Tagen einen tiefgelbbraunen Film. Die maltechn. Eigenschaften der reinen Clupanodonsäure sind abgesehen vom Vergilben besser als die der Linolensäure, Linolsäure u. Ölsäure. Der Clupanodonsäurefilm sintert bei 90° , verkohlt bei 140° u. hat die J-Zahl 0. Seine Wasserbeständigkeit ist schlechter als die anderer Filme. Die Ursache ist die starke Quellbarkeit bezw. Löslichkeit in W.

Vff. bestimmen die Kennzahlen des Sardinentrans: J-Zahl 136,0; SZ. 15,8 (im Original infolge Druckfehlers 18,8); Esterzahl 179,8; VZ. 194,9; Glycerin 4,07%, Unverseifbares 0,5%; Cholesterin 0,18%. Die Analyse ergibt 85,12% nicht oxydierte Fettsäuren u. 8,72% „sogenannte Oxysäuren“. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 31. 189—97. München, Techn. Hochschule.)

K. LINDNER.

James G. Vail, *Wie wirkt Natriumsilicat auf Seife ein?* Vff. weist auf den Nutzen einer Mitverwendung von *Na-Silicat* neben Seife besonders bei der Wäsche nicht allzu empfindlicher Materialien hin. Bei hartem Gebrauchswasser bewirkt *Na-Silicat* Ersparnis an Seife u. verhindert Verschmutzungen des Textilmaterials durch Ca- u. Mg-Seifen. Außerdem erhöhen begrenzte Zusätze von *Na-Silicat* die emulgierende Kraft, sowie das Schaumvermögen der Seife. Die silicatreiche Verb. $Na_2O \cdot 4SiO_2$ übertrifft in der Wrkg. Na_2CO_3 bei Anwendung äquivalenter Mengen. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 183—84.)

K. LINDNER.

Sedlaczek, *Über die Herstellung medizinischer Seifen*. (Vgl. S. 562.) Vf. bespricht die Herst. u. Wrkg. von Seifen, welche Hg-Verbb. sowie andere Desinfektionsmittel wie Kresol, Fenchon, Terpentinöl, Fluoride, ZnO_3 u. dgl. enthalten. (Dtsch. Parfümerieztg. 10. 146—48.)

K. LINDNER.

Richard Feibelmann, *Aktivin als Grundlage für die Herstellung von bleichenden Waschmitteln*. Vf. erörtert die Eigenschaften des Aktivins (*p-Toluolsulfochloramidnatrium*) u. seine Verwendung als mildes Bleichmittel. (Chem.-Ztg. 48. 685 bis 687.)

JUNG.

—, *Analytische Einheitsmethoden für die Öl- und Fettindustrie*. (Vgl. S. 2212.) Weiter werden die Bestimmungsmethoden der Verfälschungen von Ölen u. Fetten insbesondere für die Prüfung auf *Phytosterin* u. *Cholesterin* sowie eine Anzahl charakterist. Rkk. für verschiedene Öle u. Fette mitgeteilt. Zum Schluß werden die Methoden der *Seifenanalyse* besprochen. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 431—35.)

K. LINDNER.

E. L. Lederer, *Einheitliche Begriffsbestimmungen in der Fettchemie*. Er-

widerung auf die Ausführungen v. NABELLS (vgl. S. 903). (Seifensieder-Ztg. 51. 523.) K. LINDNER.

F. Wittka, *Zur Bestimmung des Molekulargewichts von Fetten und Fettsäuren nach Rast.* Vf. ist bei Prüfung der RASTSchen Methode zu Ergebnissen gelangt, die zu denen WOLFFS (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 400) im Gegensatz stehen. *Standöle aus Leinöl* geben Mol.-Geww. zwischen 1037 u. 1430 bei Viscositäten von 13,8 bis 36,9 Englergraden für 100°. Im Gegensatz zeigt *Leinöl* ein Mol.-Gew. von 860, eine Zähigkeit von 1,7 Englergraden. Ähnlich günstige Ergebnisse erhält Vf. für *Polyricinolsäuren*. Bei *Di-* u. *Triricinolsäure* gibt die RASTSche Methode sehr gute Resultate, bei *Tetra-* u. *Pentaricinolsäure* treten Abweichungen von 5—10% gegenüber dem Wert aus der Neutralisationszahl auf. Bei noch höher kondensierten Säuren fallen die Werte nach RAST zu tief aus. Vf. benutzt die Methoden zur Erkennung von Mono-, Di- u. Tristearin sowie von Gemischen von verschiedenen Glyceriden. Vf. glaubt im Gegensatz zu WOLFF, daß bei der Verdickung des Leinöls beim Erhitzen Polymerisation unter Auflösung der Doppelbindungen eintritt. (Ztschr. Dtschr. Öl- u. Fettind. 44. 375—76. Aussig a. E.) K. LINDNER.

Ad. Grün, *Nachtrag.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. sieht in dem Eintreten einer Änderung des kolloiden Zustandes beim Diekkochen von Ölen keine Erklärung für den Chemismus der Verdickung. (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 376. Aussig a. E.) K. LINDNER.

G. D. Elsdon, *Alkoholyse und Zusammensetzung von Fetten und Ölen.* Das Verf. der *Alkoholyse* ist wohl für eine qualitative Unters. von Fetten u. Ölen brauchbar, nicht aber für eine quantitative Best. der einzelnen darin enthaltenen Fettsäuren. (Vgl. Analyst 39. 78; C. 1914. I. 1009. CHANNON, DRUMMOND u. GOLDING, S. 1864.) (Analyst 49. 423—26.) RÜHLE.

H. Reck, *Wachsuntersuchungen verschiedener Handelssorten.* Während das Deutsche Arzneibuch V unter der Bezeichnung „Wachs“ reines Bienenwachs fordert, wird im Handel der Begriff „Wachs“ weiter gefaßt u. auch auf andere dem Pflanzen-, Tier- u. Mineralreiche entstammende Stoffe u. auf Gemische dieser mit Bienenwachs ausgedehnt. Vf. empfiehlt, bei solchen Wachsen des Handels die Zusatzstoffe annähernd in % anzugeben. (Pharm. Zentrallhalle 65. 499—503. Leipzig.) RÜHLE.

Jungkunz, *Methoden für die indirekte Bestimmung der Fettsäuren in Seifen.* Erweiterung auf die Ausführungen JAKES (vgl. S. 1530). (Seifensieder-Ztg. 51. 523—24.) K. LINDNER.

Hans Wolff, *Zur Kenntnis der Fett- und Harzoxysäuren und ihrer analytischen Trennung.* Vf. prüft die Trennungsmethoden für *Oxyfettsäuren* u. *Oxyharzsäuren*. Die Veresterungsmethode von WOLFF-SCHOLZE gibt die besten Ergebnisse. Hierbei werden 5—6% der angewandten Oxyfettsäure nicht mitverseift, während von der Oxyharzsäure etwa 94% unangegriffen bleiben. Bei gleicher Konz. beider Komponenten wird der Fehler ausgeglichen. Die Methode nach GLADDING gibt für Oxyfettsäuren einen gleichen, für Oxyharzsäuren einen größeren Fehler als die Methode von WOLFF-SCHOLZE. Die nach HOLDE-MARCUSSON u. GLADDING kombinierte Bestimmungsmethode ist in Ggw. oxydierter Harzsäuren unbrauchbar. — Die refraktometr. Best. der beiden Oxy Säuren gibt keine quantitativen Ergebnisse. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 31. 87—89.) K. LINDNER.

J. W. Mc Bain, **R. S. Harborne** und **Millicent King**, *Ein Verfahren zur Bestimmung der Reinigungswirkung von Seifen.* (Ztschr. Dtsch. Öl- u. Fettind. 44. 376—78. — C. 1924. I. 523.) K. LINDNER.

Franz Herrmann, *Maschinenfabrik, Kupfer- und Aluminiumschmiede, Apparatebau-Anstalt G. m. b. H., Köln-Bayenthal, Filtrieren von Flüssigkeiten.*

insbesondere von Kohlenwasserstoffen und fetten Ölen jeder Art sowie von deren Lösungen, dad. gek., daß man SiO₂ von mehr oder weniger grobkörniger Beschaffenheit verwendet, die dadurch gewonnen wird, daß man SiO₂-Gel unter 91% Wassergehalt Form gibt u. dann trocknet. (D. R. P. 402508 Kl. 12d vom 23/5. 1923, ausg. 15/9. 1924.) KAUSCH.

André Nicoud, Frankreich, *Verbesserung der Mehle und Breie, die man durch Zerreiben von Früchten und ölhaltigen Früchten erhält.* Die Fette werden nach dem Trocknen u. Erhitzen (Sterilisieren) der Mehle usw. aus diesen extrahiert mit einem Alkohol, Essigestern, Aceton usw., wodurch der Geschmack u. Geruch der Rohprodd. entfernt wird. (F. P. 550055 vom 12/4. 1922, ausg. 26/2. 1923.) KA.

Cellulose et Papiers (Société de Recherches et d'Applications), Frankreich (Seine), *Extraktion von Ölen und Fetten aus fetthaltigen pflanzlichen Stoffen unter Anwendung von Lösungsmitteln und Preßdruck.* In Abänderung des Verf. des Hauptpat. u. der Zusatzpat. 26198 (C. 1924. I. 1882) u. 26459 (C. 1924. I. 2937) werden als Tränkungsmitel im Falle der Extraktion von Palmkernen oder Palmkernkuchen Petroleum oder Petroläther verwendet. — Die Menge des Tränkungsmitels kann bis auf 10% des zu extrahierenden Materials verringert werden. (F. P. 26583 vom 25/4. 1922, ausg. 1/2. 1924. Zus. zu F. P. 535417; C. 1922. IV. 266.) OELKER.

Algemeene Norit Maatschappij, Amsterdam, *Entfärben und Reinigen von Flüssigkeiten, besonders von Ölen, Fetten u. dgl. mittels aktiver Kohle.* Die Kohle wird in angesäuertem, feuchtem Zustand verwendet u. die zu reinigenden FL. werden zuvor mit einem Alkali behandelt. (F. P. 573878 vom 28/11. 1923, ausg. 2/7. 1924. Holl. Prior. 9/5. 1923.) KAUSCH.

Maypole Margarine Works Limited, England, *Herstellung von Margarine.* In dem letzten Stadium der Herst. der Margarine werden die Margarinkügelchen stark abgekühlt, dann unter Druck miteinander verbunden u. durch ein Mischwerk innig verknetet. Diese beiden Arbeitsvorgänge werden in einem Arbeitsgang ausgeführt. (F. P. 547650 vom 20/2. 1922, ausg. 20/12. 1922. E. Priorr. 8/6. 1921 u. 7/1. 1922.) OELKER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

Viktor Thiel, *Zur Geschichte der Steinkohlenverwertung.* Auf die Arbeit, die versteckte histor. Daten bringt, sei kurz hingewiesen. (Montan. Rundsch. 16. 491—93.) W. A. ROTH.

Milton H. Fies, *Praxis der Kohlenförderung in Alabama.* (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1370. 1—49. Birmingham [Ala.]) BEHRLE.

H. M. Chance, *Das Chance-Sandschwämmverfahren bei Anwendung auf das Waschen von Kohle.* (Vgl. S. 1144.) Als Ergänzung zu der l. c. gegebenen kurzen Beschreibung folgt jetzt eine ausführliche Schilderung des Verf. u. der dabei angewandten maschinellen Einrichtungen. (Fuel 3. 269—75.) HABERLAND.

Gerald H. Mains, *Beschreibung von Destillationskolonnen mit kontinuierlichen Abhebern.* Aufstellung mathemat. Formeln zur Berechnung des Wirkungswertes u. Nachweis ihrer Gültigkeit an prakt. Beispielen. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 307—11.) GRIMME.

Georg König, *Überwachung des Generatorbetriebes mittels volumetrischer Verbrennung.* Vf. empfiehlt die vol. Kontrollampe als zuverlässiges Hilfsmittel für die Überwachung des Generatoranges. (Arch. f. Wärmewirtsch. 5. 70—71.) BÖRNST.

Alfred Faber, *Bau und Betriebsweise von Drehrostgaserzeugern für Braunkohlenvergasung.* Beschreibung des Drehrostgaserzeugers, durch den die restlose Vergasung aschehaltiger Brennstoffe am sicherten u. billigsten erfolgt, u. seiner Betriebsweise. Nach dem heutigen Stand der Gaserzeugertechnik kommt für die

betriebliche Braunkohlenvergasung nur lignit. stückige Förderkohle, deren Mulmgehalt nicht über 40% steigt, in Frage; daneben ist die chem. Zus. der Asche von wesentlicher Bedeutung für einen reibungslosen Betrieb. Gaserzeugung mit Teergewinnung gibt auch mittleren u. kleineren Betrieben die Möglichkeit, ihre Wärmewirtschaft auf niederwertigen Brennstoffen aufzubauen. (Keram. Rdsch. 32. 473—75.)

WECKE.

Constantin Chilowsky, Frankreich, *Verteilung und Vergasung von Motorbrennstoffen*. Schwere Öle wurden durch die Heizgase einer brennenden Flamme mit Hülse von Düsen verstäubt. (F. P. 548900 vom 27/7. 1921, ausg. 27/1. 1923.)

OELKER.

V. L. Oil Processes, Limited und **O. D. Lucas**, Westminster, *Reinigen von Mineralölen*. Man behandelt Mineralöle, durch Spalten gewonnene leichte KW-stoffe mit einem Gemisch von 100—150 l H₂ u. 1 l Cl₂ oder Br₂, das durch Vermischen der getrennt getrockneten Gase im Dunkeln hergestellt werden kann, u. läßt die Dämpfe durch Floridaerde, Bauxit, Al₂O₃, akt. Kohle, die auf etwa 180—190° erhitzt sind gehen. Die Behandlung kann wiederholt werden; hierauf wird in der üblichen Weise mit H₂SO₄ u. Alkalien gereinigt. (E. P. 214871 vom 21/6. 1923, ausg. 22/5. 1924.)

FRANZ.

Maxim-Jodel Berg, Frankreich (Bas-Rhin), *Destillieren, Reinigen und Carboanisieren verdampfbarer Substanzen*. Das nach der Abscheidung des Paraffins gemäß dem Hauptpat. resultierende Öl hat einen zu hohen Stockpunkt, um es für Schmierzwecken verwenden zu können. Deshalb unterwirft man es in Ggw. von Holz o. dgl. bei etwa 300° einer Dest., wobei sich niedriger sd. viscose Schmieröle ergeben. (F. P. 26625 vom 29/6. 1922, ausg. 6/2. 1924. Zus. zu F. P. 494031.)

OELKER.

Schollkohlen-Gesellschaft m. b. H., Deutschland, *Verbesserung von Heizkoks*. Gepulverter Koks wird unter Zuhilfenahme von W. u. Dampf mit Fetten, Teer, Pech, Naphthalin, Kohlenstaub vermischt u. zu Briketten gepreßt. (F. P. 546749 vom 3/2. 1922, ausg. 22/11. 1922. D. Prior. 9/5. 1921.)

OELKER.

William H. Mason, Laurel, Mississippi, *Verfahren zum Behandeln von Bauholz*. Das Holz wird in einem geschlossenem Gefäß mit h. W. oder Wasserdampf behandelt, die entweichenden, Terpentinöl enthaltenden Dämpfe werden kondensiert, das aus dem Holz ausfließende Harz wird abgelassen, das erweichte Holz wird dann einem steigendem hohen Druck durch h. Walzen mit verhältnismäßig großem Durchmesser ausgesetzt, hierbei werden die Kanten des Holzes geschützt, so daß ein Spalten der Holzbretter verhütet wird, das hierbei ausgepreßte Harz wird gesammelt. Das gepreßte Holz wird dann in h. W. oder Dampf gebracht, wo es seinen ursprünglichen Umfang wieder annimmt. Nach dem Abkühlen wird das Holz in Trockenöfen oder an der Luft getrocknet. Durch diese Behandlung erhält man ein leichteres, harzfreies Holz unter gleichzeitiger Gewinnung von Harzen. (A. P. 1502311 vom 17/12. 1922, ausg. 22/7. 1924.)

FRANZ.

Gabriel Prosper Castagnet, Frankreich, *Gewinnung von Holzteer*. Zum Imprägnieren von Seilen, Segeln u. dgl. hat sich bisher der aus Skandinavien stammende Holzteer am besten bewährt. Man erhält ein Produkt mit ähnlichen Eigenschaften, wenn man Holz verschwelt, das man vorher mit harzhaltigen Fl. oder Abfällen versetzt hat. (F. P. 564140 vom 21/3. 1923, ausg. 21/12. 1923.)

OELK.

Richard v. Dallwitz-Wegner, Neckargemünd b. Heidelberg, *Prüfung der Schmierfähigkeit von Ölen gegen Metallflächen oder der Benetzungskraft von Flüssigkeiten gegen feste Wände*, dad. gek., daß man die Öle in aufrechten Glascapillaren aufsteigen läßt bis zu ihrer n. Steighöhe (*h*) u. die gefüllten Glascapillaren dann gegen wagerechte Schlitze aus der zu prüfenden Metallart hält, so daß die Benetzungskräfte aus der Metallart gegen das zu prüfende Öl wirks am werden u. da

Öl aus den Capillaren zum Teil herausaugen, bis die capillaren Kräfte in den Glasröhren bei einer Steighöhe ($h_2 < h_1$) im Gleichgewicht stehen zu den Benetzungskräften in den Metallschlitzten, worauf aus der Steighöhendifferenz ($h_1 - h_2$) auf die Größe der Benetzungskräfte des Öls gegen die Metallart oder umgekehrt geschlossen wird. (D. R. P. 401 022 Kl. 421 vom 24/11. 1923, ausg. 28/8. 1924.) KÜHLING.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Edward Hope, Chesley, Ontario, Canada, übert. von: **Mary Jane Hunt**, August, Michigan, *Tinte* bestehend aus l. preuß. Blau, Phenol, dest. oder Regenwasser u. einem Farbstoff. (Can. P. 236 675 vom 19/1. 1923, ausg. 25/12. 1923.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Pharma G. m. b. H., Hannover, *Herstellung von Farbbändern, insbesondere zu Vervielfältigungszwecken*, dad. gek., daß man als Grundlage u. Bindemittel anstelle von Fetten, Ölen oder Wachsen eine Aufquellung von Tragant in Glycerin verwendet. — Das Verf. ist zur Herst. von Farbbändern geeignet, welche Salze, wie Zinkammoniumchlorid enthalten. (D. R. P. 399 622 Kl. 151 vom 9/10. 1923, ausg. 24/7. 1924.) KÜHLING.

Berthelot & Suard, Frankreich, *Masse zum Reinigen von Druck- und Schreibmaschinen usw. auf trockenem Wege*, bestehend aus Kautschuk (Balata oder Gutta-percha), einem Farbstoff (Spanisch-Weiß, Ocker usw.) u. einer seltenen Erde, z. B. Ceriumoxyd. (F. P. 571 107 vom 6/12. 1922, ausg. 12/5. 1924.) KAUSCH.

James M. Owen, Emerson, Arkansas, *Poliermittel*, bestehend aus Gasolin, Firnis, Terpentinöl u. Rizinusöl. (A. P. 1492 698 vom 20/9. 1923, ausg. 6/5. 1924.) FRANZ.

Christian Rosenthal, Detroit, Michigan, *Poliermittel für lackierte Flächen*, bestehend aus einer Lsg. von Wachs in Petroleum, Japantrockner u. Amylacetat der gegebenenfalls noch Firnis zugesetzt werden kann. (A. P. 1495 613 vom 4/9. 1923, ausg. 27/5. 1924.) FRANZ.

Benjamin Parker, Lebam, Washington, *Poliermittel*, bestehend aus rohem Leinöl, Terpentinöl, Weinessig u. Ricchstoffen. (A. P. 1496 735 vom 21/8. 1922, ausg. 3/6. 1924.) FRANZ.

H. W. Clarke, Dorset, England, *Poliermittel*, bestehend aus Kolophonium, gekochtem Leinöl, Bienenwachs, CH₃OH, Terpentinöl u. Trockner. (E. P. 218 190 vom 5/12. 1923, veröff. 24/7. 1924.) FRANZ.

Henry Ferbeck, San Francisco, California, *Poliertuch*. Man trinkt das Tuch mit einer Mischung von Kreide, Tripel, Salpeter, Weinstein, NaHCO₃ u. W. u. trocknet; es dient zum Reinigen u. Polieren von Metallflächen. (A. P. 1489 573 vom 8/2. 1923, ausg. 8/4. 1924.) FRANZ.

James S. Groff, Newport, Rhode Island, *Möbelpolitur*, bestehend aus etwa 50% Paraffinöl, 40% Lösungsmittel, wie Petroleum oder CCl₄, 8% äther. Öle, wie Cedernöl u. 2% Kresol. (A. P. 1490 268 vom 27/4. 1921, ausg. 15/4. 1924.) FR.

Joseph Gillet, Frankreich, *Reinigungsmittel*, bestehend aus Kieselgur, trockenen Brotkrumen u. einem Absorptionsmittel (Sügespäne). (F. P. 573 692 vom 26/2. 1923, ausg. 27/6. 1924.) KAUSCH.

Frank Braun, Brooklyn, New York, *Reinigungsmittel für Glas, Porzellan usw.* bestehend aus etwa 40 Raumteilen A., 4 Raumteilen Glycerin, 60 Raumteilen 5% ig. Citronensäurelsg. u. 24 Raumteilen verd. Essigsäure. (A. P. 1494 147 vom 15/6. 1923, ausg. 13/5. 1924.) FRANZ.