

CHEMISCHES ZENTRALBLATT

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM
FÜR ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VOM

VORSTANDE DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

VERTRETEN DURCH

PROF. DR. W. MARCKWALD

REDIGIERT VON

DR. MAXIMILIAN PFLÜCKE UND DR. ERNST BEHRLE

96. JAHRGANG (7. FOLGE. 7. JAHRGANG) 1925. I.

ERSTES QUARTAL. JANUAR BIS MÄRZ

SEITE 1—1672



VERLAG CHEMIE, G. M. B. H.
LEIPZIG — BERLIN

1925

PRINTED IN GERMANY

Jnv.-Nr.

1. 52

Ständige Mitarbeiter.

- Dr. F. ACKERMANN in Wolfen (*Ack.*)
 Prof. Dr. ARNDT in Breslau (*Arndt.*)
 Prof. Dr. ARON in Breslau (*Ar.*)
 Dipl.-Ing. E. P. BAUER in Charlottenburg (*Bau.*)
 Dr. Ing. KARL BECKER in Berlin-Steglitz (*Bk.*)
 Dipl.-Ing. HERTA BECKER-ROSE in Berlin-Steglitz (*Bk-Ro.*)
 Dr. G. BERJU† in Zehlendorf-Mitte (*Berj.*)
 Dr. BIELENBERG in Freiberg i. Sachsen (*Biel.*)
 cand. chem. JAKOB BIKERMAN in Charlottenburg (*Bkm.*)
 Prof. BÖRNSTEIN in Berlin W. (*Börnst.*)
 Prof. Dr. H. BÖTTGER in Berlin-Grunewald (*Bö.*)
 Dr. PAUL BORINSKI in Berlin NW. (*Bo.*)
 Dr. H. BUSCH in Frankfurt a. M. (*Bu.*)
 Prof. Dr. A. BYK in Charlottenburg (*Byk.*)
 Dr. H. CASSEL in Berlin W. (*Cas.*)
 Dr. E. DEHN in Berlin-Karlshorst (*De*)
 Apoth. F. DIETZE in Bad Harzburg (*Dt.*)
 Dr. A. ELMER in Holzminden a. W. (*El.*)
 cand. chem. ENSSLIN in Bad Nauheim (*Enss.*)
 Dr. L. FRANK in Berlin-Wilmersdorf (*Fk.*)
 Dr. W. FRANKENBURGER in Ludwigshafen a. Rhein (*Fkbg.*)
 Prof. Dr. OTTO GERNGROSS in Berlin-Grunewald (*Gg.*)
 cand. chem. GOLTERMANN in Berlin NW. (*Golt.*)
 Dr. CARL GOTTFRIED in Heidelberg (*Gottfr.*)
 Dr. ELSE GOTTSCHALDT in Berlin (*Gdt.*)
 Dr. C. GRIMME in Hamburg (*Gri.*)
 Dr. J. GROSSFELD in Recklinghausen (*Gd.*)
 Dr. GÜNTHER in Charlottenburg (*Gth.*)
 Dr. M. GUGGENHEIM in Basel (*Gu.*)
 Dr. HAASE in Berlin-Lichtenberg (*Haase.*)
 Dr. HABERLAND† in Riesenburg (*Hab.*)
 Dr. VINCENZ VON HAHN in Volksdorf b. Hamburg (*v. Hahn.*)
 Dr. HANS HELLER in Magdeburg-S. (*Hell.*)
 Dr. MAX HERTER in Berlin-Steglitz (*Hert.*)
 Dr. HERZENBERG in Berlin (*Hrb.*)
 Dr. A. R. F. HESSE in München-Laim (*Hs.*)
 Dr. CARL HORST in Berlin-Wilmersdorf (*Ho.*)
 Dr. EDITH JOSEPHY in Charlottenburg (*Jos.*)
 Dr. ELISE JUNG in Emmerich (*Ju.*)
 Dr. GERHARD JUNG in Göttingen (*Jung*)
 Dr. KELLERMANN in Clausthal (*Kell.*)
 Dr. Ing. DEODATA KRÜGER in Berlin-Wilmersdorf (*Krü.*)
 Dr. S. KYROPOULOS in Göttingen (*Kyr.*)
 Dr. GRETE LASCH in Berlin-Südende (*Lasch.*)
 R. LAUFFMANN in Freiberg i. Sa. (*Lau.*)
 cand. chem. WERNER LESCHYNSKI in Berlin-Wilmersdorf (*Le.*)
 R. LEWIN in Berlin NO. (*Lew.*)
 Dr. R. E. LIESEGANG in Frankfurt a. M. (*Lies.*)
 Dr. LINDENBAUM in Berlin N. (*Lb.*)
 Dr. K. LINDNER in Oranienburg b. Berlin (*K. Lin.*)
 Dr. KURT LINHARDT in Berlin-Dahlem (*Linh.*)
 Dr. ERICH LÜDER in Berlin N. (*Lü.*)
 Oberregierungsrat Dr. MAI in Berlin W. (*Mai.*)
 Dr. MANZ in Charlottenburg (*Ma.*)
 Prof. Dr. FRANZ MÜLLER in Charlottenburg (*Mü.*)
 Dipl.-Ing. ERNST NEIDHARDT in Leverkusen (*Nei.*)
 Dr. Ing. MARTIN NEUFELD in Berlin NW. (*Neuf.*)
 Dr. RUDOLF NITSCHKE in Charlottenburg (*Nit.*)
 Dr. G. OEHLER in Berlin (*Oeh.*)
 Dr. H. OHLE in Berlin S. (*Ohl.*)
 Dr. KURT PHILIPP in Berlin-Steglitz (*Phil.*)
 Dr. MARIANNE PIECK in Hannover (*Pieck.*)
 Prof. RIEKE in Berlin-Charlottenburg (*Rie.*)
 Prof. Dr. TH. POSNER in Greifswald (*Po.*)
 Dr. H. REIHLEN in Karlsruhe (*Ru.*)
 Prof. Dr. ROTH in Gliesmarode b. Braunschweig (*Roth.*)
 Dr. JOH. RÜHLE in Bentheim (*Rhle.*)
 Dr. RUDOLF SAHMEN in Berlin-Lichterfelde (*Sa.*)
 Dr. SCHIEBOLD in Berlin-Dahlem (*Schieb.*)
 Dr. SCHÖNFELD in Berlin-Wilmersdorf (*Schön.*)
 Prof. Dr. A. SONN in Königsberg i. Pr. (*So.*)
 Prof. Dr. L. SPIEGEL in Charlottenburg (*Sp.*)
 Dr. A. SPLITTGERBER in Wolfen, Kr. Bitterfeld (*Spl.*)
 Dipl.-Ing. STOJANOWA in Berlin (*Stoj.*)
 Geh. Reg.-Rat Dr. K. SÜVERN in Berlin-Lichterfelde (*Sü.*)
 Dr. MICHAEL TENNENBAUM in Berlin-Wilmersdorf (*Tenn.*)
 Dr. THIESSEN in Göttingen (*Thiess.*)
 Dr. MAX TRÉNNL in Berlin-Dahlem (*Tr.*)
 Dr. H. TROPSCH in Mülheim-Ruhr (*Trp.*)
 Dr. M. ULMANN in Tübingen (*Ul.*)
 Dr. E. URBSCHAT in Berlin SW. (*Ur.*)
 Dr. W. WAGNER in Glatz (*Wag.*)
 Dipl.-Ing. WECKE in Abbach-Donau (*We.*)
 Dr. K. WILKE in Berlin S. (*Wil.*)
 Dr. Ing. KUNO WOLF in Charlottenburg (*K. W.*)
 Dr. med. et phil. PAUL WOLFF in Berlin NW. (*P. W.*)
 Dr. H. W. WOLFFRAM in Hamburg (*Wfm.*)
 Reg.-Rat Dr. C. ZAHN in Berlin (*Za.*)
 Dr. HEINZ ZANDER in Berlin N. (*Zand.*)

(An Stelle der Referentennamen werden am Schluß der Referate auch die in Klammern stehenden Abkürzungen gebraucht.)

Abkürzungen im Texte.

Abd.Rk. Abderhaldensche Reaktion.	EK. Elektromotorische Kraft.	physiol. physiologisch.
A. Alkohol (nur für Äthylalkohol).	Entw. Entwicklung.	Prior. Unionspriorität.
a. unsymmetrisch.	E. P. [Prior.] Englisches Patent [Priorität].	% Prozent.
absol. absolut.	EZ. Esterzahl.	‰ Promille.
Ä. oder Ae Äther (nur für Äthyläther).	F. Schmelzpunkt.	‰ig. prozentig.
äth. ätherisch.	Fl. Flüssigkeit.	‰odig. promilig.
akt. aktiv.	f. flüssig.	Prod. Produkt.
alkal. alkalisch.	F. P. [Prior.] Französisches Patent [Priorität].	rac. racemisch.
alkoh. alkoholisch.	gek. gekennzeichnet.	Rk. Reaktion.
A.P. Amerikanisches Patent.	gel. gelöst.	Red. Reduktion.
App. Apparat.	gesätt. gesättigt.	s. symmetrisch.
At.-Gew. Atomgewicht.	Ggw. Gegenwart.	schm. schmelzend, schmilzt.
ausg. ausgegeben.	h. heiß.	Schwed. P. [Prior.] Schwedisches Patent [Priorität].
Aust. P. [Prior.] Australisches Patent [Priorität].	Herst. Herstellung.	Schwz. P. Schweizerisches Patent.
AZ. Acetylzahl.	Holl. P. [Prior.] Holländisches Patent [Priorität].	sd. siedend, siedet.
B. Bildung.	It. P. [Prior.] Italienisches Patent [Priorität].	sl. sehr leicht löslich.
Best. Bestimmung.	k. kalt.	spektr. spektroskopisch.
biol. biologisch.	K. elektr. Dissoz.-Konst.	std. stündig.
Blg. P. [Prior.] Belgisches Patent [Priorität].	Konst. Konstitution.	Stde. Stunde.
bzgl. bezüglich.	Konz. Konzentration.	Stdn. Stunden.
Bzl. Benzol.	Kp. Siedepunkt.	swl. sehr wenig (sehr schwer) löslich.
Bzn. Benzin.	konz. konzentriert.	SZ. Säurezahl.
bezw. beziehungsweise.	korr. korrigiert.	Temp. Temperatur.
ca. zirka.	Kp ₇₆₀ Siedepunkt bei 760 mm Druck.	übert. an: übertragen an (assignor to).
Can. P. [Prior.] Canadisches Patent [Priorität].	KW-stoff Kohlenwasserstoff.	u. Mk. unter d. Mikroskop.
Chlf. Chloroform.	l. löslich.	unl. unlöslich.
dad. gek. dadurch gekennzeichnet.	ll. leicht löslich.	Unters. Untersuchung.
Dän. P. [Prior.] Dänisches Patent [Priorität].	Lg. Ligroin.	V. Vorkommen.
D. Dichte (Spez. Gewicht).	Lsg. Lösung.	v. benachbart.
D. ¹⁶ Spez. Gew. bei 16°.	Lösungsm. Lösungsmittel.	Verb. Verbindung.
D. ²⁰ Spez. Gew. bei 20°, bez. auf W. von 4°.	M. Masse.	verd. verdünnt.
D.D. Dichten.	mkr. mikroskopisch.	Verf. Verfahren.
DD. Dampfdichte.	Mol.-Gew. Molekulargewicht.	Verh. Verhalten.
DE. Dielektrizitätskonstante.	Mol.-Refr. Molekularrefraktion.	Vers. Versuch.
Darst. Darstellung.	Mon. Monographie.	Vf. Verfasser.
Deriv. Derivat.	n. normal; dagegen bedeutet:	VZ. Verseifungszahl.
Dest. Destillation.	N- an Stickstoff gebunden.	Vol. Volumen.
dest. destilliert, destillieren.	Nd. Niederschlag.	Vorr. Vorrichtung.
D. R. P. Deutsches Reichspatent.	N. P. [Prior.] Norwegisches Patent [Priorität].	Wa.Rk. Wassermannsche Reaktion.
D. Prior. Deutsche Priorität.	Oe. P. [Prior.] Oesterreichisches Patent [Priorität].	W. Wasser.
E. Erstarrungspunkt.	opt.-akt. optisch-aktiv.	w. warm.
Eg. Eisessig.	PAe. Petroleumäther.	wl. wenig (schwer) löslich.
Einw. Einwirkung.		Wrkg. Wirkung.
		wss. wässrig.
		Zers. Zersetzung.
		zers. zersetzend, zersetzt.
		zl. ziemlich löslich.
		Zus. Zusammensetzung.
		zwl. ziemlich schwer löslich

Durch Verdoppelung des Endbuchstabens wird der Plural ausgedrückt, z. B.: Lsgg. Lösungen, Ndd. Niederschläge, Vff. (die) Verfasser.

Bei den Worten chemisch, physikalisch, spezifisch, anorganisch, organisch etc. wird die Endsilbe „isch“ stets fortgelassen.

In den Schlußzitataten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8.). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]); Sitzungstago von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.

* Ist die in amerikanischen Patenten übliche Bezeichnung, an welche Firma etc. das Patent übertragen ist.

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band I.

Nr. 1.

7. Januar.

Die Bearbeitung des Sachregisters wird wieder wie früher von der Schriftleitung des Chemischen Zentralblatts ausgeführt werden. Es ist beabsichtigt, in Zukunft nicht nach Abschluß eines Halbjahrsbandes ein Sachregister herauszugeben, sondern den Umfang der Berichterstattung eines ganzen Jahres in einem Sachregister zu vereinigen, das nach Abschluß des zweiten Halbjahres erscheint. Mit diesem

Jahres-Sachregister

wird in innigem Zusammenhange ein *Formel-Register* der organischen Verbindungen stehen. Das vor einigen Jahren in Fortfall gekommene systematische Register wird in ausgedehntem Maße als Grundlage für das Jahres-Sachregister dienen. Die *Autorenregister* werden wie bisher nach Abschluß jedes Halbjahrsbandes herausgegeben.

Die Schriftleitung des Chemischen Zentralblatts macht weiter darauf aufmerksam, daß auch in diesem Jahre die laufend referierten Zeitschriften eine Erweiterung erfahren haben, und daß auch der Umfang der Berichterstattung hinsichtlich der Patentliteratur erweitert worden ist. Um trotz des vergrößerten Umfanges das Patentreferatenmaterial in denselben Textumfang des Zentralblatts zu bringen, war es nötig, in dem Abdruck der *Patentrücksitatreferate* eine Vereinfachung zu schaffen. Aus diesem Grunde wird in Zukunft nicht jedes ausländische Patent, das die Berichterstattung berücksichtigt, im Textteil sich befinden, es wird vielmehr wie folgt verfahren: das erste veröffentlichte Patent des Erfinders wird referiert, während die identischen ausländischen Parallelpatente in einer gesonderten Tabelle am Schlusse eines jeden Halbjahres aufgeführt sind, wie das bereits 1924. II. Seite 3392 geschehen ist.

Die Schriftleitung des Chemischen Zentralblatts

M. Pflücke.

E. Behrle.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

T. M. Lowry, *Leute und Gewohnheiten*. I. Der Pegasus von van't Hoff. Geschichtliche Notiz über die seinerzeitige Ablehnung der Kekulé'schen Benzoltheorie u. der van't Hoff'schen Auffassung über Stereochemie durch KOLBE. (Chemistry and Ind. 43. 1048—50. 1924.)

BEHRLE.

E. Rutherford, *Anfänge der Radioaktivität*. Persönliche Erinnerungen des Vfs., anknüpfend an seine erste Unters. über Radioaktivität. (Journ. Franklin Inst. 198. 281—89. 1924. Cambridge.)

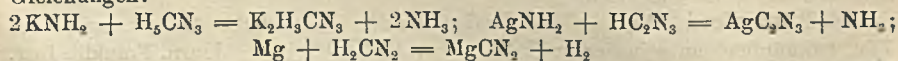
K. WOLF.

Eugène Derrien, *Eugène Lambling (1857—1924)*. Nekrolog auf den als Professor der biol. Chemie an der Universität Lille verstorbenen Forscher. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 812—15. 1924.) SPIEGEL.

K. Schaum, *Heinrich Bernhard Rathke (1840—1923)*. Nachruf auf den auf physikal., anorg.- u. organ.-chem. Gebiet namhaften Forscher. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. A. 83—92. 1924.) LINDENBAUM.

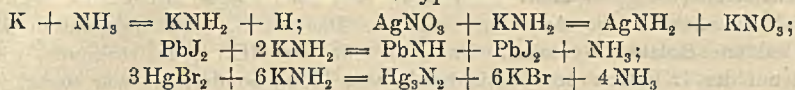
Pierre Lecomte du Noüy, *Eine neue Bestimmung der Avogadrochen Konstanten N auf Grund ihrer Definition*. In früheren Arbeiten (vgl. Philos. Magazine [6] 48. 264; C. 1924. II. 2129 u. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1904; C. 1924. II. 999) entwickelte Vf. die Technik zur Erzeugung monomolekularer Adsorptionsschichten von Kolloiden an Wasseroberflächen u. Kriterien zu ihrer Erkennung, derer hauptsächlichstes das Auftreten von Minimis bei bestimmten Konz. ist. Es wird dann angenommen, daß bei diesen Konz. die gesamte Wassermasse, die sich in einem Uhrglase befindet, in einer eine Molekülschicht dicken Adsorptionsschicht, wie in einem Sacke stecke. Verschiedenen Minimis bei verschiedenen Konz. entsprechen dann verschiedene Orientierungen der Moleküle. Für *Na-Oleat* fand Vf. außer dem früher gefundenen noch zwei bei den Verdünnungen 1 : 1390000 u. 1 : 1220000; die drei Minima werden als monomolekulare Schichten, in jeweils nach den drei Dimensionen verschiedenen Packungen interpretiert. Aus dieser Annahme läßt sich das Vol. eines Mol. berechnen u. mittels des bekannten spezif. Gew. seine M. Durch Division des Mol.-Gew. durch die M. eines Mol. errechnet sich die Avogadroche Konstante $n = 6,003 \times 10^{23}$. Die Diskussion der Fehlermöglichkeiten führt zu einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0,15\%$ u. es wird wahrscheinlich gemacht, daß der Fehler, der in die Rechnung eingeht, durch die sicherlich nicht streng richtige Annahme, daß sämtliche Moleküle in die Adsorptionsschicht treten, innerhalb der Meßfehler fällt. (Philos. Magazine [6] 48. 664—72. 1924. ROCKEFELLER Inst. f. med. res., New York.) KYROPOULOS.

Edward C. Franklin, *Systeme von Säuren, Basen und Salzen*. Der Zweck der folgenden Unters. war, zu zeigen, daß nicht nur O, sondern auch S, N, Halogene u. in bemerkenswertem Umfange auch C Säuren, Basen u. Salze bildende Elemente im Lavoisierschen Sinne sind. Die gewöhnlichen Sauerstoffsäuren, -basen u. -salze werden als Derivv. des W. angesehen. Wird darin Sauerstoff durch Schwefel ersetzt, so gelangt man von dem sog. Aquosystem zu dem Schwefelwasserstoffsystem der Säuren, Basen u. Salze. So wird z. B. KSH als Thiobase gedeutet, welche z. B. mit der Säure H_2CS_3 das Salz $(KS)_2CS$, u. mit der dem Oxyd entsprechenden Verb. CS_2 $(KS)_2CS$ u. H_2S bildet. S spielt in den Komponenten dieses Systems genau dieselbe Rolle wie O in denen des W.-Systems, u. man könnte erwarten, daß zu allen Säuren, Basen u. Salzen des W.-Systems Analoge im H_2S -System auftreten; daß die Anzahl dieser Verbb. jedoch so viel kleiner ist, liegt daran, daß viele l. Verbb. des H_2S -Systems in Ggw. von W. der Hydrolyse unterworfen werden, u. daß also W. ein zu ihrer Darst. ungeeignetes Lösungsm. ist; hierfür wäre fl. H_2S geeignet, wenn es ein Elektrolyt wäre. — In allen Eigenschaften, welche dem W. die einzigartige Stellung unter den Lösungsm. verleihen, kommt fl. NH_3 dem W. am nächsten. Fl. NH_3 erweist sich als ausgezeichnetes Lösungsm. für die Verbb. des NH_3 -Systems, die sog. Ammonobasen (z. B. KNH_3 , $PbNH$), Ammonosäuren (z. B. $C(NH_2)_4$, $HNC(NH_2)_2$, $NCNH_2$, $(NC)_2NH$, dem Oxyd entspricht C_3N_4) u. den Ammonosalzen. Diese müssen in fl. NH_3 durch Rk. der Ammonosäuren mit den Ammonobasen gebildet werden, was durch die 3 experimentell bestätigten Gleichungen:

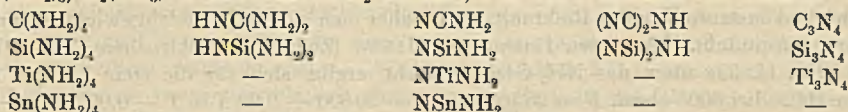


wiedergegeben wird. Ferner bewirken die Ammonoverbb. in fl. NH_3 auch analoge

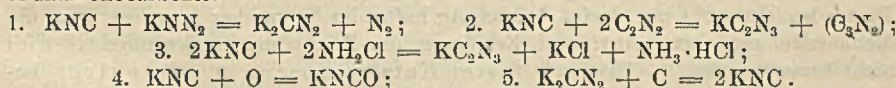
Farbumschläge bei Indicatoren wie die Verbh. des W.-Systems; so ist z. B. eine Lsg. von Phenolphthalein in fl. NH_3 farblos, durch KNH_2 erhält sie die charakterist. rote Färbung, die durch Dicyanamid wieder zum Verschwinden gebracht werden kann. Die Lsgg. der Salze, Basen u. Säuren des NH_3 -Systems sind elektr. leitend. Die B. der Ammonobasen wird durch die typ. Rkk.:



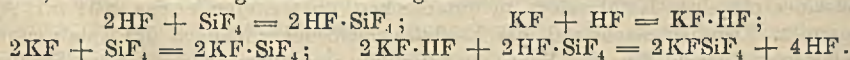
dargestellt. — Von der 3. Kolumne des period. Systems sind die Ammonosäuren $\text{B}(\text{NH}_2)_3$, $\text{B}_2(\text{NH}_3)$ u. $\text{HN}=\text{Al}=\text{NH}_2$ bekannt, von der 4. Kolumne die Säuren



von der 5. die Curtiusche Stickstoffwasserstoffsäure, $\text{H}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$, sie steht in demselben Verhältnis zu NH_3 wie HNO_3 zu W . u. stellt eine Ammonosalpetersäure dar, dafür sprechen folgende interessante Beobachtungen: Ein Gemisch von HCl u. HNO_3 löst Au u. Pt u. oxydiert Fe^{II} zu Fe^{III} . Eine w. Mischung von HJ u. NaNO_3 macht J_2 frei u. löst Au . Ebenso wie KNO_3 als Oxydationsmittel wirkt, so ist KN_3 geneigt, N an andere Verbh. abzugeben. Und schließlich wurde gefunden, daß KNO_3 in fl. NH_3 der „Ammonolyse“ ausgesetzt, KN_3 , K-Ammononitrat, bildet: $\text{KONO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{K}-\text{N}=\text{N}=\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$. Eine andere Klasse von Ammonosäuren, deren Analoge im W.-System theorett. unmöglich sind, sind Pyrrol, $(\text{C}_4\text{H}_7)\text{NH}$, Indol, $(\text{C}_8\text{H}_7)\text{NH}$, Carbazol, $(\text{C}_{12}\text{H}_9)\text{NH}$, Imidazol, $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})\text{NH}$, u. Purin, $(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3)\text{NH}$. Ihre Lsgg. in fl. NH_3 wirken auf Na , K , Mg u. Ca unter H_2 -Entw. u. bilden krystallin. Salze. HCN stellt rein formal eine Ammonocarbonsäure dar, in der 2 H durch 1 C ersetzt sind. Folgende Rkk. bestätigen die Auffassung von KCN als K-Ammonocarbonit:



Auch die den Zinkaten u. Plumbiten u. Aluminaten entsprechenden amphoteren Ammonosalze existieren u. werden sehr leicht gut krystallisiert erhalten, u. zwar ist auch die Anzahl der Metallamide, die mit KNH_2 in dieser Weise reagieren, sehr groß, neben den genannten wurden noch Ammonocadmium-, -cuprit-, -argentat-, -manganit-, -thallit-, -nickelit-, -magnesi-, -bariat-, -strontiat-, -calciat u. sogar -natriat u. -lithiat gefunden. Zu den sog. ammonobas. Salzen gehört der Nesslernd. HgNH_2Cl u. HgNJ . — Daß auch HF ein ähnliches System von Säuren, Basen u. Salzen bildet, erläutern die folgenden Gleichungen:



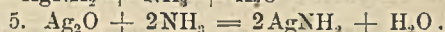
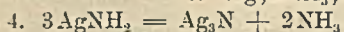
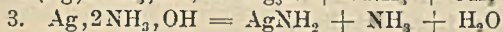
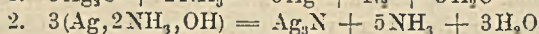
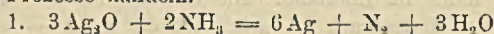
Als Methano- oder Carbonobasen könnten z. B. Nitromethan u. Tricyanomethan, als Methano- oder Carbonobasen, Na-Methyl, Zn-Dimethyl angesehen werden. Das Na-Salz des Nitromethans, $\text{CH}_2=\text{NOONa}$, kann jedoch nicht als Methanosalz angesehen werden, sondern es ist ein Aquosalz, das Na-Salz des Triazomethans, $(\text{NC})_2=\text{C}=\text{C}=\text{NNa}$, ein Ammonosalz. Diejenigen Gruppen, die stark polare Elemente, wie O , S , N oder Halogene, enthalten, müssen als negative Radikale bei der B. von Methanosäuren ausgeschlossen werden. Methanosäuren sind z. B. C_2H_2 , Cyclopentadien, $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{CH}_2$, Inden, $(\text{C}_8\text{H}_6)\text{CH}_2$, u. Fluoren, $(\text{C}_{12}\text{H}_8)\text{CH}_2$. — Die Betrachtungen werden auf Mischverbh., Verbh., die sich gleichzeitig von 2 der genannten Systeme herleiten, ausgedehnt, zu diesen gehört z. B. Acetanilid, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot$

NH₃, eine Aquoammonoessigsäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2137—51. 1924. Stanford Univ. [Cal.] JOSEPHY.

Richard M. Badger, *Das Gleichgewicht zwischen Ammoniak, Kohlenstoff, Cyanwasserstoff, Wasserstoff und die freie Energie von Cyanwasserstoff.* Das Gleichgewicht $\text{NH}_3 + \text{C}_{\text{fest}} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}_2$ wird bei 800° absol. untersucht. Vgl. Beschreibung u. Abb. des App. im Original. Das mit N₂ verd. Gasgemisch wurde über erhitze Holzkohle geleitet. Das Maß, mit dem HCN + H₂ reagieren, wächst nicht mit der 1. Potenz des Partialdrucks von HCN, sondern es war sogar, wenn HCN enthaltender N₂ über den Katalysator geleitet wurde, hoch im Vergleich zu dem Maß, in dem es durch Zers. von NH₃ entsteht. Indessen wird die Gleichgewichtskonstante von der Richtung, in welcher man sich dem Gleichgewicht nähert, wenig beeinflusst. Aus den Daten von HABER (Ztschr. f. Elektrochem. 20. 597; C. 1915. II. 33) über das NH₃-Gleichgewicht ergibt sich für die freie Energie F von HCN bei 800° absol. $F = 28400 \text{ cal. } F = 30600 + 0,60 T \ln T - 0,00068 T^2 + 0,0000011 T^3 - 6,3 T$ führt für $T = 298^\circ$ zu $F = 29700 \text{ cal.}$ (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2166—72. 1924. Pasadena [Cal.], Inst. f. Technol.) JOSEPHY.

L. J. Olmer, *Zersetzungsgeschwindigkeit der ammoniakalischen Silberoxydlösung in Gegenwart eines Ammoniaküberschusses.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 847; C. 1924. II. 1676.) Vf. hat l. c. gezeigt, daß Ag₂O in überschüssigem NH₃ nach 1. reagiert. Es wurde nunmehr aus dem entwickelten N₂ die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ag₂O unter verschiedenen Bedingungen ermittelt. Die Verss. wurden, meistens mehrere Monate hindurch, in einem Thermostaten bei 20—30° angestellt. Einfluß der Temp.: Bei einer Erhöhung um 10° (von 20° auf 30°) steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit um das 3,8-fache. — Einfluß des Lichts: Dieser scheint nicht zu bestehen; bei den Verss., bei denen dem Sonnenlicht ausgesetzte Rk.-Gefäße gegenüber den vor Sonnenstrahlen geschützten Gefäßen erhöhte Zersetzungsgeschwindigkeit zeigten, ist der Unterschied wohl eher auf die unvermeidliche Temperatursteigerung zurückzuführen. — Einfluß des Schüttelens: Dieser besteht wohl nur darin, daß am Ag haftender N₂ rascher losgelöst u. in die Meßbürette getrieben wird; eine Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit wird nicht hervorgerufen. — Einfluß fester Katalysatoren: a) Glaspulver beschleunigt die Zers. stark. Mit Paraffin überzogene Reaktionsgefäße, die auf 20 cm Lsg. (0,934 At. Ag + 14,64 Mol. NH₃ enthaltend) 10 g Glassplitter zugesetzt erhielten, zeigten nach 20 Tagen eine Zers. von 26,91% gegenüber 7,89% einer Lsg., die frei von Glassplittern waren. Bei Glaspulver wurden mit einer ähnlichen Lsg. bei 30° 35,7% ohne Glaspulver 18,9% zers. Es ergibt sich aus diesen Verss., daß die Oberfläche des Katalysators auch von Wichtigkeit ist. b) Katalyt. wirken ebenfalls: SiO₂, MnO₂ u. Ag. Platinmohr scheint nicht katalyt. zu wirken. Da sich in allen Fällen Ag abscheidet, das auch katalyt. wirkt, wurden, um nur den Einfluß eines einzelnen Katalysators zu untersuchen, die weiteren Verss. nur mit Ag angestellt. Deutlich macht sich der Einfluß verschiedener Mengen des Katalysators bemerkbar (Kurven für alle Verss. im Original) vor allem in den ersten Stadien des Verss.; im weiteren Verlauf der Rk. tritt die Wrkg. des Katalysators weniger hervor, da sich ohnehin Ag abscheidet. Unabhängig von der Menge des Katalysators entspricht der Endzustand der Zers. fast demselben Wert; es wurden gefunden bei 20° (0,99 Atome Ag + 7,43 Mol. NH₃) mit 0,2 g Ag 65,7%; 0,3 g Ag 65,4%; 0,4 g Ag 66,7%; 0,5 g Ag 65,8% Zers. nach 139 Tagen. Mit derselben Lsg. u. der gleichen Katalysatormenge bei 30° ergab sich, daß dieselben Werte erreicht werden, jedoch in früherer Zeit (ca. 35 Tage). — Einfluß verschieden großer Oberfläche des Katalysators bei gleichem Gewicht: die Geschwindigkeit wird nur wenig vergrößert, wenn Draht mit verschieden großer Oberfläche benutzt wird: ein Draht mit 20-fach vergrößerter Oberfläche verdoppelt im Laufe von 15 Tagen die Zers.;

die mit dem gleichen Gewicht Silberpulver erzielte Zers. ist erheblich größer. Ag-Pulver wirkt besser als die gleiche Menge Au-Pulver: Zers. nach 12 Tagen 61,1 u. 3,6%. Da in diesem Falle die Katalysatoren fast gleiche Oberflächen hatten, ist anzunehmen, daß Ag chem. katalyt. wirkt. Bzgl. der Oberfläche des Katalysators, die mit der Fl. in Berührung kommt (gleiches Gewicht des Ag in Zylindern verschiedenen Durchmessers) hat sich ergeben, daß die Zers. bei größerer Oberfläche rascher eintritt; proportionale Beziehungen konnten jedoch nicht festgestellt werden. — Einfluß löslicher Katalysatoren: Es wurden KOH u. NH₄OH zugegeben mit dem Ergebnis, daß beide katalyt. wirken; 1 Mol. KOH entspricht in seiner Wrkg. 10 Mol. NH₄OH. — Einfluß von NH₃ in verschiedener Konz.: Erhöhung der Konz. beschleunigt die Zers. Wird die Konz. z. B. auf das 1,33-fache erhöht, so nimmt die Zers. um das Doppelte zu. Ist kein Überschuß NH₃ vorhanden (0,554 At. Ag u. 1,77 bzw. 3,53 Mol. NH₃), so zeigen die Zersetzungskurven einen eigentümlich abweichenden Verlauf; die Rk. ist anfangs sehr langsam, die Geschwindigkeit steigt danach an, u. die Zers. geht weiter (72%) als in den bisherigen Fällen. Zurückzuführen ist dies darauf, daß, wenn kein NH₃-Überschuß vorhanden ist, AgNH₂ entsteht, das bei der Zers. ein größeres Vol. N₂ gibt als Ag₃N (aus dem gleichen Gewicht Ag). Lsgg., in denen die Konz. Ag₂O : NH₃ = 2 : 7, zeigen trotz Anwesenheit des Katalysators nach 28 Tagen keine Zers., es existiert demnach eine „Zersetzungsgrenze“; ihre Lage hängt von der Temp. ab: bei 7 Mol. NH₃ im l bleiben bei 15° gel. 0,330, bei 20° 0,320, bei 30° 0,196, bei 45° 0,127 At. Ag. Es muß sich beim Verlauf der Rkk. demnach um endotherme Prozesse handeln.



Theoret. lassen sich aus den Versuchsergebnissen folgende Schlüsse ziehen: die gemessene Zersetzungsgeschwindigkeit ist nicht zurückzuführen auf Diffusionsgeschwindigkeit, denn die Zers. erfolgt sehr langsam, obwohl durch den entwickelten N₂ die Diffusion begünstigt werden müßte; dieses würde beim Schütteln des Gefäßes sich ebenfalls bemerkbar machen müssen, es ist jedoch gezeigt worden, daß die Geschwindigkeit der Zers. beim Schütteln nicht gesteigert wird. Ferner ist der Temperaturkoeffizient (3,8) im Vergleich zu dem sonst bei heterogenen Systemen gefundenen (2—3) verhältnismäßig hoch; diese Erscheinung ist erklärlich, wenn man annimmt, daß das stark endotherm. Ag₃N gebildet wird. Es muß sich demnach bei der Zersetzungsgeschwindigkeit von Ag₂O durch NH₃ um eine chem. Rk. handeln. Vf. hat dann unter der Voraussetzung, daß die B. von Ag₃N schneller erfolgt als seine Zers., u. daß bei der Rk. diese Zersetzungsgeschwindigkeit gemessen wird, rechner. u. auf Grund der Verss. festgestellt (bzgl. der mathemat. Ableitungen muß auf das Original verwiesen werden), daß, wenn kein Katalysator anwesend ist, die Zers. des Ag₃N die langsamere Rk. ist, die Rk. ist autokatalyt. Ist nur sehr wenig Katalysator vorhanden, so werden noch ziemlich konstante K-Werte erhalten, die Rk. bleibt autokatalyt., jedoch zeigt sich schon, daß der Katalysator die Zers. von Ag₃N beschleunigt. In den Fällen, in denen der Katalysator reichlich vorhanden ist, lassen sich die erhaltenen Zers.-Kurven durch eine Gleichung nicht mehr wiedergeben. Ist die Katalysatormenge hinreichend groß, so kann die Rk.-Geschwindigkeit durch Vermehrung des Katalysators nicht mehr verändert werden; in diesem Falle wird die Geschwindigkeit nicht durch die Zers., sondern durch die B. von Ag₃N bestimmt. Vf. hat festgestellt, daß die Rk., die zur B. von Ag₃N führt, eine trimolekulare ist. Man könnte nun annehmen, daß die Verb. Ag, 2NH₃, OH in Lsg. zerfällt nach 2). Frühere Verss. des Vf.

NH_3 , c gezeigt, daß, wenn kein NH_3 -Überschuß vorhanden ist, AgNH_2 entsteht. Stanfent man nun an, daß diese Verb. sich stets bildet (Gleichung 3.) u. nach 4.

fällt, so ist die Rk. ebenfalls trimolekular. Schließlich, wenn man annimmt, daß was B. von AgNH_2 die Rk.-Geschwindigkeit regelt, ergibt sich auch die Rk. 5. als geenkbar; diese Rk. würde den Einfluß von NH_3 auf die Geschwindigkeit der Zers. erklären. Mit Rücksicht auf das Auftreten einer Zersetzungsgrenze ist Vf. jedoch geneigt, Gleichung 4. vorzuziehen.

Das Auftreten der Zersetzungsgrenze erklärt Vf. folgendermaßen: Aus Ag_2O u. NH_4OH entsteht das l. „*Silberammoniumhydrat*“ $\text{Ag}_2,2\text{NH}_3, \text{OH}$ (I), das stark ionisiert ist. Vf. nimmt nun an, daß die Ionen $\text{Ag}_2,2\text{NH}_3^+$ u. OH^- in Lsg. stabil sind, u. nur die Moll. untereinander unter B. von AgNH_2 reagieren. Dieses Amid zerfällt nach 4., schließlich zerfällt auch Ag_3N . Ist kein Katalysator anwesend, so findet 4. schneller statt als die Zers. von Ag_3N ; bei einem Katalysatorüberschuß wird dagegen Ag_3N schneller zers., als es sich bilden kann. Ist die Lsg. so verd., daß I vollkommen ionisiert ist, so kann kein AgNH_2 entstehen u. folglich auch keine Zers. stattfinden. Ist die Lsg. konz., die Ionisation also nicht vollständig, so reagieren die Moll. so lange, bis nur noch Ionen in der Lsg. sind. Zugabe von NH_4OH vermindert die Dissoziation von I, die Zahl der Moll. steigt u. damit auch die Zers. Alle OH' müssen dieselbe Wrkg. haben, was durch das Experiment bestätigt wurde (KOH); da KOH stärker ionisiert ist als NH_4OH erklärt sich hieraus die größere Wirksamkeit, die oben erwähnt worden ist. Mit der eben gegebenen Erklärung der Zers. steht allerdings das Verh. der Lsgg. bei Temperaturerhöhung nicht im Einklang. Die Dissoziation von I müßte hierbei zunehmen, die Moll. von I demnach — wie auch die Zers. — geringer werden, was den tatsächlichen Befunden widerspricht. (Journ. de Chim. physique 21. 113—42. 1924. Paris, Inst. Catholique.)

HABERLAND.

A. Berthoud und B. Brum, *Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften einiger organischer Verbindungen*. Von Methyl- u. Äthylmercaptan, Methyl- u. Äthylsulfid, sowie Methyl- u. Propyläthyläther wurden folgende Konstanten bestimmt: Dampfdruckkurve, DD. der fl. u. dampfförmigen Verb., Oberflächen-spannung, krit. Druck u. Temp., sowie molekulare Verdampfungswärme. Ergebnisse tabellarisch im Original. Aus ihnen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Die Koeffizienten f der van der Waalsschen Gleichung variieren wenig mit der Temp., die erhaltenen Zahlen liegen nahe beim Mittelwert 2,95, mit Ausnahme von Äthylpropyläther, wo der Koeffizient höher gefunden wurde. — Die Regel von RAMSAY, wonach man beim Auftragen von T_{aq} auf die Abszisse, von T_{aq}/T auf die Ordinate (T u. $T_{\text{aq}} =$ Temp., bei denen eine gegebene Substanz u. W. denselben Dampfdruck haben) eine Gerade erhält, gilt auch für die untersuchten Verb. Die Troutonische Regel wird annähernd erfüllt, einige Verb. zeigen etwas höhere Werte. — Alle Verb. folgen dem Matthiasschen Gesetz der geraden Mittelinie. — Der Quotient wirkliche krit. D.: theoret. krit. D. liegt nahe bei dem von YOUNG für n. Fl. gefundenen Wert 3,6. — Die Konstante K der Eötvösschen Formel liegt, wie bei n. Fl., nahe bei 2,12. — Der Wert b der van der Waalschen Gleichung hat additiven Charakter; der Wert \sqrt{a} zeigt annähernd additiven Charakter. (Journ. de Chim. physique 21. 143—60. 1924. Neuchâtel, Univ.)

HABERLAND.

F. C. Thompson und W. H. Dearden, *Bemerkung über einen Versuch über Diffusion im festen Zustande und ihr möglicher Einfluß auf die Struktur fester Lösungen*. Vf. haben ein kleines Stück einer Ag-Au-Legierung, reines Ag u. reines Au in Elektrolyt-Cu eingehämmert u. bei 650° 70 Stdn. lang im Vakuum geglüht. Durch Anschleifen u. Ätzen wurde dann festgestellt, daß das Cu in die Ag-Au-Legierung 0,075 mm, in das Ag 0,15 mm u. in das Au 0,23 mm tief hineindiffundiert

war. Die genannten Metalle wurden für diesen Vers. ausgewählt, da ihre Atomvolumina etwa gleich groß sind. (Trans. Faraday Soc. 20. 84—86. 1924. London.) LÜ.

G. Masing und **M. Polanyi**, *Zur Reißverfestigung von Zink durch Kaltrecken*. Die Vf. stellten Zerreißverss. an mit Zink „Kahlbaum“ u. Zink I gleicher Herkunft. Das Material wurde in 0,07—0,1 mm dicken, 30—50 mm langen u. 2—5 mm breiten ausgewalzten Streifen verwendet, deren Breite nach den Enden zu auf etwa das Doppelte zunahm. Die Verss. wurden bei der Temp. der fl. Luft angestellt, da sich bei dieser Temp. das Material vor dem Reißen nicht einschnürt. Einige Bleche wurden bis zum Vers. in fl. Luft aufbewahrt, andere etwa $\frac{1}{3}$ Std. auf 100 bis 400° zur Rekrystallisation erhitzt. Die niederen Temp. erzeugten feines, die höheren grobes Gefüge. In den drei Zuständen: frisch gewalzt, fein u. grob rekrystalliert wurden die Verss. angestellt. In allen Fällen ergab sich eine höhere Reißfestigkeit als beim Einkrystall. Sie betrug bei $T = 85^\circ K$, für frischgewalztes Zn bis zu 45 kg/qmm, für feinkörnig rekrystallisiertes mit einer Korngröße von etwa $80 \mu\mu$ ca. 15 kg/qmm u. für grobkörniges der ungefähren Korngröße von $50000 \mu^2$ ca. 5 kg/qmm. Der Riß erfolgte stets intrakrystallin. (Ztschr. f. Physik 28. 169 bis 176. 1924. Kaiser WILHELM-Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem. u. Forschungs-lab. des Siemenskonzerns.) KYROPOULOS.

Otto Feußner, *Die Metalle im Lichte der Forschung an Metalleinkrystallen*. Kurze Zusammenfassung der derzeitigen Ergebnisse nach der Forschung von POLANYI u. Mitarbeitern sowie von CZOCHRALSKI. (Metallbörse 14. 1977—78. 2001—2. 2025—26. 2049. 1924.) BEHRLE.

E. Grüneisen und **E. Goens**, *Untersuchungen an Metallkrystallen*. III. *Thermische Ausdehnung von Zink und Cadmium*. (II. vgl. Ztschr. f. Physik 26. 250; C. 1924. II. 1659.) Mit Hilfe des Henningschen Ausdehnungsapparates werden an Zn u. Cd Einkrystallstäbchen die mittleren Ausdehnungskoeffizienten parallel u. senkrecht zur hexagonalen Achse zwischen $+100^\circ$ u. -253° bestimmt. Es werden die Einkrystallstäbe so ausgewählt, daß die hexagonale Achse fast mit der Stabrichtung zusammenfällt oder senkrecht dazu steht, und aus einer Anzahl von Beobachtungen werden die Messungen auf die hexagonale Achse selbst umgerechnet. Es ergab sich, daß sich besonders bei tiefen Temp. die Anisotropie in den therm. Eigenschaften stärker ausprägt als in den elast. Eigenschaften. Bei $T = 333,2^\circ$ absol. beträgt der Ausdehnungskoeffizient parallel zur hexagonalen Achse bei Zn $64 \cdot 10^{-6}$, bei Cd $53 \cdot 10^{-6}$, senkrecht dazu bei Zn $14 \cdot 10^{-6}$, bei Cd $21 \cdot 10^{-6}$. Bei $T = 53,2^\circ$ sind die entsprechenden Werte parallel zur Hauptachse bei Zn $52 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$, bei Cd $54,5 \cdot 10^{-6}$, senkrecht dazu bei Zn $-2,1 \cdot 10^{-6}$, bei Cd $3,6 \cdot 10^{-6}$. Während also der Ausdehnungskoeffizient parallel zur hexagonalen Achse seinen hohen Wert im ganzen Temperaturintervall beibehält, u. in der Gegend von $T = 150^\circ$ sogar zu einem sehr flachen Maximum ansteigt u. erst unterhalb von 100° etwas abfällt, sinkt der sehr viel kleinere Ausdehnungskoeffizient senkrecht dazu rasch gegen Null ab u. nimmt schließlich negative Werte an. Auch bei Cd scheint er bei noch tieferen Temp. negativ zu werden. Mittels der Theorie des festen Körpers lassen sich die gemessenen Ausdehnungskurven in befriedigender Weise wiedergeben. Infolge der niederen atomaren Eigenfrequenz des Cd kann der Übergang zum negativen Ausdehnungskoeffizienten erst bei tieferen Temp. stattfinden als bei Zn. Da die atomare Eigenfrequenz bei Graphit bedeutend höher liegt, tritt in diesem Fall der negative Ausdehnungskoeffizient senkrecht zur hexagonalen Achse schon bei weit höheren Temp. auf (vgl. BACKHURST, Proc. Royal Soc. London Serie A 102. 340; C. 1923. I. 497). Dieses Verh. müssen sämtliche hexagonalen Krystalle mit starker elast. Anisotropie zeigen. (Ztschr. f. Physik 29. 141—56. 1924. Charlottenburg, Physikal. Techn. Reichsanstalt.) BECKER.

W. Geiss, *Das Fließen von Einkrystallen*. Vf. untersucht die plast. Deformation

von W-Einkristallen bei verschiedenen, aber jeweils unveränderlichen Belastungen als Funktion von der Zeit. Die Drähte wurden vertikal aufgehängt u. die Verlängerung mit Hilfe eines Kathetometers gemessen. Die Versuchsdauer erstreckte sich für jeden Draht auf mehrere Stunden. Es zeigte sich, daß die Fließgeschwindigkeit eine Exponentialfunktion der Zeit war. Bei etwa 70 kg/qmm trat die erste bleibende Deformation ein. Bei kleineren Belastungen nahm infolge der Formverfestigung, welche eine Erhöhung der Elastizitätsgrenze bewirkt, die Fließgeschwindigkeit zeitlich ab. Bei der Elastizitätsgrenze war sie Null, bei der Streckgrenze konstant. Wurde die Streckgrenze überschritten, dann trat eine Beschleunigung der Fließgeschwindigkeit ein. Die Fließgeschwindigkeit ist durch folgende Formel dargestellt: $v = A e^{B(P - P_s)t} \cdot [e^{C(P - P_s)} - 1]$, wenn P die Belastung, P_s die Streckgrenze, P_e die Elastizitätsgrenze u. A, B, C die Konstanten sind. (Ztschr. f. Physik 29, 78—80. 1924. Eindhoven, PHILLIPS Glühlampenfabriken.) BECKER.

K. P. Chatterjee und N. R. Dhar, *Studien über schwerlösliche Salze, die aus heißen Lösungen der reagierenden Substanzen schnell erhalten werden*. I. Im Gegensatz zu vielen Salzen, deren Löslichkeit mit steigender Temp. ansteigt, wird bei anderen Substanzen die B. von Ndd. durch Erhitzen gefördert. Zu letzteren gehören die Oxalate von Cu, Zn, Mn, Fe (2), Mg, Th u. Co, während bei den Oxalaten von Ca, Sr, Ba, Cd, Tl, Ag u. Pb die Löslichkeit mit der Temp. ansteigt. Dieselben Erscheinungen beobachten Vff. an einer Reihe von anderen Salzen, *Tartraten, Citraten, Benzoaten, Fluoriden* u. führen sie auf die B. von verschiedenen Hydraten zurück. Die Löslichkeit steigt mit dem Grad der *Hydratisierung*. Bei einer Reihe von Salzen, die in der Hitze u. bei gewöhnlicher Temp. dasselbe Hydrat bilden ($MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$) u. deren Löslichkeit mit der Temp. steigt, wird auch die B. von Ndd. (aus $MgSO_4 + K_2C_2O_4$) durch Erhitzen gefördert. Aus den Unterss. über den Einfluß der Temp. auf die Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung schließen Vff., daß die Erhöhung der Temp., wie bei allen anderen chem. Rkk., auch hier beschleunigend wirkt. Erfolgt keine Bewegung der reagierenden Substanzen, so folgt die *Rk.-Geschwindigkeit* der Gleichung: $(Kt + 10)/Kt = 1,5$.

Calciumcitrat bildet 4 Hydrate, 1. $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 16H_2O$, ll., hygroskop., labil, 2. mit $6H_2O$, das gewöhnliche Hydrat (bei Zimmertemp. gefällt), 1. bei 30° 2,01 g/l, bei 95° 2,27 g/l (wasserfreies Salz), geht beim Erhitzen (Umwandlungspunkt 52°) über in 3. mit $4H_2O$, 1. bei 30° 2,2 g/l, bei 95° 1,83 g/l (wasserfreies Salz). 4. mit $\frac{3}{2}H_2O$, entsteht bei 110° , bildet in Lsg. das Tetrahydrat zurück. — *Strontiumcitrat*, 1. wasserreiches labiles Hydrat wie Ca, 2. $Sr_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 5H_2O$, 1. bei 30° 1,26 g/l, bei 95° 1,57 g/l (wasserfrei), in sd. Lsg. beständig, geht bei Bestrahlung mit trop. Sonnenlicht in 3. das Monohydrat über, 1. bei 30° 2,97 g/l, bei 95° 1,54 g/l, bildet in W. nicht das Pentahydrat zurück. — *Nickeloxalat* bildet, bei gewöhnlicher Temp. gefällt, das Hydrat $3NiC_2O_4 \cdot 8H_2O$, in der Hitze $3NiC_2O_4 \cdot 7H_2O$. — *Kobalt-oxalat*, bei 30° $4CoC_2O_4 \cdot 9H_2O$, bei 100° $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$. — *Cuprioaxalat*, krystallisiert sowohl in der Hitze wie in der Kälte wasserfrei. — *Manganoxalat* bildet nur ein Hydrat, $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$, 1. bei 36° 0,375 g/l, bei 93° 0,78 g/l. — *Magnesiumoxalat*, nur ein Hydrat $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$, 1. bei 36° 0,338 g/l, bei 92° 0,406 g/l (bei 30° gefällt), 1. bei 36° 0,302 g/l, bei 92° 0,393 g/l (bei 100° gefällt). — *Ferrooxalat*, nur ein Hydrat $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. — *Zinkoxalat*, nur $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$. — *Thoriumoxalat*, nur ein Hydrat $Th(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$. — *Magnesiumtartrat*, ein Hydrat $MgC_4H_4O_6 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, 1. bei 30° 7,6 g/l (wasserfrei), bei 90° 14,4 g/l (bei 30° gefällt), bei 30° 7,5 g/l, bei 90° 14,5 g/l (bei 100° gefällt). — *Mangantartrat*, ein Hydrat $MnC_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$. — *Kobalttartrat*, ein Hydrat $CoC_4H_4O_6 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$, 1. bei 29° 1,85 g/l, bei 84° 2,45 g/l, geht bei 60° in das wasserfreie Salz über. — *Nickeltartrat*, bei 30° gefällt, $NiC_4H_4O_6 \cdot 3H_2O$, bei 100° mit $2\frac{1}{2}H_2O$, beide gehen bei 170° in wasserfreies Salz über, dieses bildet mit W. ein Gemisch von beiden Hydraten zurück. — *Calciumtartrat*, bei

gewöhnlicher Temp. u. im Sieden gefällt: $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, geht bei 170° über in $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{4}\text{H}_2\text{O}$, dieses bildet mit W. $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — *Strontiumtartrat*, bei 30° gefällt, $\text{SrC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, bei 100° mit $1\text{H}_2\text{O}$, hat bei 170° noch nicht alles W. verloren, scheinend Hemihydrat. — *Ferroltartrat* bildet keine Hydrate. (Journ. Physical Chem. 28. 1009—28. 1924. Allahabad, Indien.) ZANDER.

V. *Cuttica* und A. *Tocchi*, *Über den Isomorphismus von Gemischen des Thoriums mit denen des vierwertigen Cers*. Zur Frage der Aufklärung der Frage des Isomorphismus von Gemischen des Th mit denen des vierwertigen Ce stellen Vf. mehrere Mischsalze her. Die einzelnen Salze werden fraktioniert, kristallisiert u. die einzelnen Kristallisationen analysiert. Die Analysen ergeben, daß Ce u. Th nicht in stöchiometr. Verhältnissen in den verschiedenen Salzen enthalten u. daß die Verb. des Th in denen des entsprechenden Ce in fester Lsg. enthalten sind. Hergestellt wurden $(\text{Th}, \text{Ce})(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2(\text{Ce}, \text{Th})(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Ni}(\text{Ce}, \text{Th})(\text{NO}_3)_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. (Gazz. chim. ital. 54. 628—33. 1924. Florenz.) GOTTFRIED.

W. *Kopaczewski*, *Die Katalyse und ihre Anwendung*. Zusammenfassende Darst. mit Literaturübersicht. (Moniteur scient. 14. 97—110. 177—89. 203—16. 1924.) JUNG.

Wilder D. *Bancroft*, *Kontaktkatalyse und Photochemie*. Wenn man mit LANGMUIR gerichtete Adsorption annimmt, kann man sich die Kontaktkatalyse auf zwei Arten erklären. Entweder nimmt man mit KRUYT u. VAN DUIN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 40. 249; C. 1921. III. 699) an, daß das reagierende Mol. vom Katalysator so festgehalten wird, daß der reagierende Teil des Mol. nach außen zeigt, oder man muß annehmen, daß durch die Adsorption durch Störung des Gleichgewichts freie Radikale entstehen, u. daß diese reaktionsfähig sind. Vf. entscheidet sich für die zweite Betrachtungsweise, da nach Verss. von BERTHELOT u. GAUDECHON (C. r. d. l'Acad. des sciences 153. 383; C. 1911. II. 1016) durch definierte ultraviolette Bestrahlung z. B. bei der Zers. von A. derselbe Effekt erzielt wird wie durch Katalysatoren. Dann ist auch anzunehmen, daß die Adsorptionsverb., die man bisher für bestimmte Kontaktkatalysen verantwortlich machte, nur Zwischenstufen sind zu freien Radikalen. Da jeder Bindung bestimmte Absorptionsbanden zu entsprechen scheinen, sieht Vf. eine Zukunftsmöglichkeit der organ. Technik darin, eine bestimmte Bindung durch definierte Bestrahlung zu sprengen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 270—71. 1924. Ithaca [N. Y.]) LESZYNSKI.

James B. *Conant* und Harold B. *Cutter*, *Irreversible Reduktion und katalytische Hydrierung*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1254; C. 1924. II. 1454.) Im Gegensatz zu den reversiblen Redd. (Chinon \rightleftharpoons Hydrochinon, Nitrosobenzol \rightleftharpoons Phenylhydroxylamin) tritt bei den irreversiblen (Azofarbstoffen, Nitroverb., verschiedenen ungesätt. Ketonen) kein Gleichgewicht ein, entweder hat das Red.-Mittel gar keinen Einfluß oder es verursacht vollständige Red. Das wirkliche Oxydations-Red.-Potential ist bei solchen irreversiblen Systemen nicht meßbar, man kann sie jedoch genau charakterisieren, indem man das Potential der schwächsten reduzierenden Substanz bestimmt, die Red. verursacht, das „scheinbare“ Red.-Potential. Die Messungen lassen sich um so genauer ausführen, je mehr Red.-Mittel von bekannten Potentialen verfügbar sind u. je geringer die Differenzen zwischen je zweien sind. Für Verb., die von Red.-Mitteln vom Potential $+0,150$ nicht reduziert werden, sind verhältnismäßig wenig Reagenzien verfügbar, so daß die scheinbaren Red.-Potentiale ungenau sind.

Bei irreversiblen Redd. ist im Gegensatz zu katalyt. Hydrierungen das Red.-Potential der reduzierenden Substanz entscheidend dafür, ob die Red. stattfindet oder nicht. Der Einfluß der $[\text{H}^+]$ ist derselbe wie bei den reversiblen Redd. Das scheinbare Red.-Potential in A (75% Aceton + 25% wss. HCl, Gesamtsäurekonz. 0,2-n.) u. B (wss. 0,2-n. HCl) wird bestimmt bei: *Dibenzoyläthylen* (cis u. trans) in

A: +0,27 ($\pm 0,03$), *Benzoylacrylsäure* in A u. B: +0,08 ($\pm 0,06$), *Benzoylacrylsäureäthylester* in A: +0,08 ($\pm 0,06$), *Maleinsäurediäthylester* in A: -0,25 ($\pm 0,10$), *Maleinsäure* in A u. B: -0,25 ($\pm 0,10$) (n. H-Elektrode = 0). — Der scharfe Unterschied zwischen der Einw. von H u. Pt-Katalysatoren einerseits u. V- u. Cr-Salzen andererseits auf Maleinsäure besteht in der Art der irreversiblen Anlagerung der H-Atome an die ungesätt. Bindung. Während bei dem l. Red.-Mittel die Anlagerung an die O-Atome erfolgt: $\text{HO} \cdot (\text{O} \cdot) \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} \cdot (\text{O}) \cdot \text{OH} \rightarrow (\text{HO})_2 : \text{C} : \text{CH} : \text{CH} : \text{C} : (\text{OH})_2 \rightarrow \text{HO} \cdot (\text{O} \cdot) \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{O}) \cdot \text{OH}$ durch B. der Dienolform, die sich dann in die n. Form der *Bernsteinsäure* umlagert, erfolgt die Addition bei der katalyt. Hydrierung direkt an die doppelte Bindung. Damit stimmt überein, daß Äthylen-KW-stoffe durch l. Red.-Mittel nicht reduziert werden. Die Red. von C_2H_2 zu C_2H_4 durch CrCl_2 dürfte durch das besondere Verh. der dreifachen Bindung verursacht sein. (Journ. Physical Chem. 28. 1096—1107. 1924.) ZANDER.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Leigh Page, *Beschleunigte Potentiale und ihre Anwendung für Atommodelle*. Eine allgemeine mathemat. Ableitung einer Emissionstheorie unter Annahme von beschleunigten u. verzögerten Potentialen im elektromagnet. Feld. (Physical Review [2] 24. 296—305. 1924. Yale Univ.) BECKER.

Edmund C. Stoner, *Die Verteilung der Elektronen über die Atomniveaus*. Vf. bringt die Annahme einer Elektronenverteilung auf die Subniveaus des Atoms in Vorschlag, die sich auf die Landésche Klassifikation der Röntgenstrahlenniveaus mittels der drei Quantenzahlen gründet u. dadurch charakterisiert ist, daß die Anzahl der Elektronen auf jeder kompletten Schale gleich dem Doppelten der Summe der inneren Quantenzahlen ist. Für jedes Subniveau gilt bezüglich des Verhältnisses seiner Elektronenzahl zu seiner inneren Quantenzahl dasselbe. So hat z. B. Kr 2 *K*, 8 *L*, 18 *M* u. 8 *N* Elektronen. Die Verteilung wird mit der von BOHR angegebenen verglichen u. an Hand der Röntgenspektren, der magnet. Eigenschaften, der chem. Eigenschaften u. der opt. Spektren ausführlich diskutiert u. damit nicht in Widerspruch gefunden. (Philos. Magazine [6] 48. 719—36. 1924. Cambridge.) KYR.

H. Sirk, *Der Durchmesser der Argonmolekel*, Gegenüber der Berechnung des Atom-gleich Mol.-Durchmessers von Ar zu $3,8 \times 10^{-8}$ durch SIMON u. v. SIMSON (Naturwissenschaften 11. 1015; C. 1924. I. 870) ermittelt diesen Vf. aus Daten, die sich auf den fl. Zustand beziehen, zu $3,6 \times 10^{-8}$ cm. (Naturwissenschaften 12. 920—21. 1924. Wien, Univ.) BEHRLE.

W. L. Bragg, *Der Einfluß der Atomanordnung auf den Brechungsindex*. Vf. berechnet die Brechungsindices einer Anzahl von Krystallen aus ihrer Struktur unter der Annahme, daß die Atome sphär. symmetr. Ionen bilden. Das elast. Verh. eines Ions zu der polarisierenden Kraft ist dann durch einen Koeffizienten definiert, welcher für jedes der betreffenden Ionen eine Konstante ist. Nach einer früher vom Vf. (Proc. Royal Soc. London Serie A 105. 370; C. 1924. I. 2858) entwickelten Methode, welche bei der Berechnung der Brechungsindices von Kalkspat u. Aragonit aus den Krystalstrukturdaten angewendet wurde, berechnet der Vf. jetzt die Doppelbrechung des Al_2O_3 (*Korund*). Die berechneten u. gemessenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung. Auch die Brechung der Alkalihalogenide wird diskutiert. Weiter wird der Vers. gemacht, den umgekehrten Weg einzuschlagen u. aus der Brechung Aufklärung über den Krystalbau zu erhalten. Ein Vergleich der dem Kalkspat analog gebauten Nitrate (NaNO_3 , KNO_3) mit den Carbonaten zeigt, daß die NO_3 -Gruppe gegenüber der CO_3 -Gruppe eine gewisse Kontraktion aufweisen muß. Während beim Kalkspat die Entfernung C zu O 1,24 Å. beträgt, ist die Entfernung beim NaNO_3 von N zu O nur 1,09 Å. Die Möglichkeit, ähn-

liche Überlegungen auch auf Gase anzuwenden, wird kurz erörtert. (Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 346—68. 1924.) BECKER.

W. L. Bragg und S. Chapman, *Eine theoretische Berechnung der Rhomboederwinkel der Krystalle vom Calcittypus*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A 105. 370; C. 1924. I. 2858.) Vf. machen die Annahme, daß ein Krystall vom Bautypus des Kalkspats durch die zwischen den einzelnen Atomen wirkenden elektrost. Kräfte zusammengehalten wird. Würden sich die Atome zu stark nähern, dann würde eine Abstoßungskraft in Tätigkeit treten. Im Zentrum eines Ca-Atoms beträgt die Ladung $+2e$, eines C-Atoms $+4e$ u. eines O-Atoms $-2e$. Die elektrost. Abstoßungskraft ist von den Zentren der Atome aus gerichtet. Bei der Annahme der Vf. werden die Abstände benachbarter Atome durch geringfügige Deformationen des Gitters nicht verändert. Es wird die elektrost. Energie für jede Atomanordnung berechnet u. der Rhomboederwinkel bestimmt, bei welchem die Energie ein Minimum ist. Denn dann ist die Gleichgewichtsbedingung erfüllt. Die Rechnung wurde an CaCO_3 , MgCO_3 , ZnCO_3 , CdCO_3 , MnCO_3 , FeCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ durchgeführt u. die berechneten Winkel durchweg um 3 bis 4° zu hoch befunden. (Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 369—77. 1924. Manchester, Univ.) BECKER.

A. J. Bradley, *Die Krystallstruktur der rhomboedrischen Formen von Selen und Tellur*. Vf. untersucht wie früher bei As (Philos. Magazine [6] 47. 657; C. 1924. II. 164) die Krystallstruktur von Se u. Te nach der Pulvermethode. Die Kantenlängen der Elementarrhomboeder, der Polkantenwinkel, D. u. Anzahl der Atome im Elementarparallelepiped berechnen sich bei Se zu $r = 4,35 \text{ \AA}$, $\alpha = 87^\circ 36'$, D. 4,82, $n = 3$. Für Te ergeben sich die analogen Zahlen zu $r = 4,445 \text{ \AA}$, $\alpha = 86^\circ 46'$, D. 6,25, $n = 3$. Auf das hexagonale Achsensystem bezogen ergibt sich bei Se $c:a = 1,14$, bei Te ist $c:a = 1,33$. Das Elementarparallelepiped besteht aus drei ineinander gestellten einfachen Rhomboedern, welche längs der dreizähligen Achse gegeneinander verschoben sind, während sie gegeneinander eine schraubenförmige Bewegung ausführen. So entsteht längs der dreizähligen Achse eine spiralförmige Atomanordnung, welche, je nachdem ob diese Schraube links- oder rechtsgängig ist, zwei enantiomorphe Formen bedingen würde. Die zugrunde gelegte Raumgruppe ist D_3^2 , D_3^4 , D_3^6 oder D_3^3 . Mit Hilfe des Strukturfaktors wurden die Strukturparameter, welche die Verschiebung der einzelnen Gitter gegeneinander definieren, bestimmt. Die Elemente der IV., V. u. VI. Gruppe des period. Systems unterscheiden sich mit zunehmender elektronegativer Valenz durch zunehmende Abweichung der Krystallstruktur von kub. Symmetrie voneinander. (Philos. Magazine [6] 48. 477—96. 1924. Manchester, Univ.) BECKER.

J. M. Byvoet und A. Karssen, *Röntgenstrahlenuntersuchung über die Krystallstruktur des Lithiumoxyds*. Li_2O wurde nach dem Debye-Scherrer-Verf. untersucht. Es kristallisiert kub. im CaF_2 -Typus mit einer Kantenlänge des Elementarwürfels von $a = 4,61 \text{ \AA}$. $D_{\text{ber.}} = 2,02$. Die Strukturfaktorbildung ergab eine hinreichend gute Übereinstimmung zwischen gemessenen u. berechneten Intensitäten, um die Struktur sicherzustellen. Jedoch konnten keinerlei Schlüsse auf die Abhängigkeit der Streuwirkung des O-Ions vom Gleitwinkel gezogen u. damit auch keine Einzelheiten über die Elektronenanordnung ausgesagt werden. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 43. 680—84. 1924. Amsterdam.) BECKER.

G. R. Levi, *Struktur der basischen Magnesiumcarbonate*. (Vgl. LEVI u. FERRARI Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 397; C. 1924. II. 2118.) Vf. untersucht eine Anzahl natürlich vorkommender u. künstlich durch Neutralisation des Bicarbonats hergestellter basischer Magnesiumcarbonate sowie die Mineralien *Hydromagnesit*, $4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, u. *Artinit*, $2\text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nach dem Debye-Scherrer-Verf., ohne die Röntgenfilme jedoch weiter auszuwerten, um festzustellen, wie weit diese Verbb. die gleiche Krystallstruktur besitzen. Die bas. Carbonate mit einem

molekularen Verhältnis von $\text{MgO} : \text{CO}_2 = 1,135-1,335$ zeigen sämtliche die gleichen Interferenzlinien wie Hydromagnesit. Nur scheinen sie sich in der Teilchengröße voneinander zu unterscheiden. Dagegen zeigt Artinit eine andere Krystalstruktur. (Annali Chim. Appl. 14. 265—74. 1924. Mailand, Polytechn.) BECKER.

N. H. Kolkmeier, J. M. Byvoet und A. Karssen, *Die Krystalstruktur des Mercurisulfids*. I. Angabe der nach dem Debye-Scherrer-Verf. gefundenen Krystalstrukturdaten des schwarzen „anorphen“ HgS . (Vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 327; C. 1924. II. 1154.) Die kub. schwarze Modifikation unterscheidet sich von der hexagonalen roten Modifikation dadurch, daß die tetraedr. Atomanordnung des schwarzen HgS beim Übergang in die rote Modifikation nicht gewahrt bleibt, obgleich der Atomabstand in der Oktaederfläche im ersten Fall u. die Basiskantenlänge im zweiten Fall gleich sind. Im Gegensatz dazu bleibt bei den dichtest gepackten hexagonalen Metallen Co u. Ce sowie bei ZnS beim Symmetriewechsel die tetraedr. Atomanordnung erhalten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 43. 677—79. 1924. Utrecht, Amsterdam.) BECKER.

H. Mark, *Über die Anwendung der Röntgen-Krystalanalyse auf organische Strukturfragen*. Es werden die nach dem Drehkrystal-Verf. gewonnenen Abmessungen u. die möglichen, mit den Röntgenogrammen in Einklang stehenden Raumgruppen der folgenden Verbb. angegeben: *Tetrajodmethan, Tetrabrommethan* (stabile u. instabile Modifikation), *Pentaerythrit, Harnstoff, Monomethylharnstoff, symm. Dimethylharnstoff, symm. Diphenylharnstoff, symm. Diphenylthioharnstoff, Tetraphenylharnstoff, Metaldehyd, Acetaldehydammoniak, Hexamethylentetramin, Bzl., Hexachlorbenzol, Hexabrombenzol*, wozu noch einige röntgenograph. Angaben über *Benzoessäure* kommen. Bei allen Verbb. treten die Moll. als in sich geschlossene Gruppen im Krystalgitter auf. Bei der unter 45° beständigen monoklinen Modifikation des *Tetrabrommethans* ergeben sich Anhaltspunkte für die Existenz von C_2Br_5 -Moll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1820—27. 1924.) BECKER.

G. C. Grindley und A. M. Tyndall, *Die Beweglichkeit in Luft von Ionen, die in einem anderen Gas erzeugt wurden*. Die Vf. untersuchten die Beweglichkeit positiver u. negativer Ionen, die in H_2 , NH_3 , CO_2 , Ä. u. Chl. erzeugt wurden u. von dort in einen Luftstrom eintraten, indem sie die Ionen durch passend angelegte elektr. Felder in geeigneter Weise beschleunigten u. durch einen Schlitz auf die eine Platte eines Elektrometers auftreffen ließen u. bei variierender Spannung die Stromspannungskurve aufnahmen. Es ergab sich kein merklicher Unterschied zwischen der Beweglichkeit in Luft von Ionen, die direkt in Luft oder in einem der Versuchsgase erzeugt wurden. (Philos. Magazine [6] 48. 711—19. 1924.) KYR.

Rudolf Samuel, *Über Ionisation von Kaliumdampf durch Licht*. Es wird ein Molekülstrahl von K mit Wellenlängen von 2893 bis 2853 Å bzw. 2804 Å belichtet u. eine Ionisation des K -Dampfes festgestellt. Infolge der niedrigen elektr. Felder konnte Stoßionisation nicht in Betracht kommen. Unterhalb von 2804 Å wird der Effekt nicht weiter verstärkt. (Ztschr. f. Physik 29. 209—13. 1924. Göttingen, Univ.) BECKER.

A. Wigand, *Die durchdringende Höhenstrahlung*. Umfassende Zusammenstellung. (Physikal. Ztschr. 25. 445—63. 1924. Halle a. S.) BEHRLE.

W. Mund, *Die Radiochemie*. Eine Literaturstudie. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 389—99. 1924.) K. WOLF.

Hermann Krefft, *Der Dopplereffekt an Kanalstrahlen des Wasserstoffs*. Nachtrag. Vf. trägt zu seiner früheren Arbeit (Ann. der Physik [4] 75. 75; C. 1924. II. 1769) einige Verss. über den Dopplereffekt bei der H_β -Linie nach. Die Intensitätsverteilung des Dopplereffektes ist unmittelbar vor der Kathode nicht dieselbe wie in weiteren Entfernungen von ihr. Wahrscheinlich befindet sich der Kanalstrahl an der Kathode noch nicht im Gleichgewicht. Die Komponenten der elektr.

Aufspaltung sind bei Betrieb mit Influenzmaschine ebenso scharf wie bei Betrieb mit Induktorium. Ein Zusatz von O_2 zum H_2 bewirkt, daß der Geschwindigkeitsbereich, auf welchen sich der Dopplereffekt beschränkt, kleiner wird. Es hat den Ansehen, als ob H_2 u. O_2 als gemeinsamer Komplex in Kathodenfall beschleunigt werden, um dann hinter der Kathode wieder zu zerfallen. Die aus dem Maximal-effekt berechneten Spannungen lassen dabei auf ein zweifach geladenes H_2O -Mol. schließen. Ein Zusatz von N_2 zum H_2 ist auf den Geschwindigkeitsbereich des Dopplereffektes u. auf das Minimum zwischen ruhender u. bewegter Intensität ohne Einfluß. Auch bei dem O_2 -Zusatz bleibt das Minimum zwischen beiden Intensitäten erhalten. Mit zunehmender Stromstärke nimmt die Maximalgeschwindigkeit ab. (Ann. der Physik [4] 75. 513—20. 1924. München, Univ.)

BECKER.

A. Becker, *Über die Erzeugung und Untersuchung mittelschneller Kathodenstrahlen*. Nach einer Erörterung der Erzeugungsmethoden langsamer Kathodenstrahlen berichtet Vf. über die Messungen von **O. Eisenhut** (Diss. Heidelberg, 1921), die einen Vergleich zwischen diesen Methoden bezweckten. Die Homogenität der Strahlung ist am weitgehendsten mit Glühkathodenröhren erreicht, die bei ruhiger u. erst recht die bei disruptiver Gasentladung erzeugten Kathodenstrahlen besitzen verschiedenste Geschwindigkeiten. Durch passende Al-Folien können sie, wenn nicht zu groß, in einem gewissen Maße ausgeglichen werden. Der Geschwindigkeitsverlust der glüh-elekt. erzeugten Elektronen in Al hängt von ihrer Anfangsgeschwindigkeit in der von **LENARD** (Quantitatives über Kathodenstrahlen, 1918) angegebenen Weise ab. Desgleichen konnten mit glüh-elekt. Elektronen die Absorptionsmessungen (in Luft u. Al) **LENARDS** wiederholt u. bestätigt werden. Schließlich ist auch die von **LENARD** indirekt abgeleitete Abhängigkeit der Grenzdicken in Al von der Elektronengeschwindigkeit mit neuer Strahlenquelle bestätigt worden. (Ann. der Physik [4] 75. 435—47. 1924. Heidelberg, Radiol. Inst.)

BIKERMAN.

D. Skobelzyn, *Über den Rückstoßeffect der zerstreuten γ -Strahlen*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 24. 393; C. 1924. II. 913.) Es werden die in Gasen sekundär erzeugten β -Strahlen nach der Bestrahlung mit γ -Strahlen nach der Wilsouschen Nebel-methode untersucht, wobei die störende Nebenwrkg. der Gefäßwände durch Anwendung von elektr. Feldern beseitigt wurde. Es ergab sich eine Bestätigung der Comptonschen Theorie, nach welcher die sekundären β -Strahlen, die von γ -Strahlen bei leichten Atomen erzeugt werden, Rückstoßstrahlen sind. Die Energie, welche von den harten γ -Strahlen an das Elektron abgegeben wird, ist meistens gleich $h\nu$, kann aber auch manchmal diesen Wert beträchtlich unterschreiten. Die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen hat stets eine „Vorwärtskomponente“. Die Energie des β -Strahles hängt von dem Winkel ab, welchen die Richtung der Anfangsgeschwindigkeit mit dem primären Strahl bildet. Die Energie nimmt ab, je größer dieser Winkel wird. Unter der Annahme, daß ein Rückstoßeffect der Zerstreuung auftritt, kann die Hypothese von einer sphär. Wellenform der Streuung u. Abgabe des ganzen elementaren Impulses der Strahlung an das Elektron nicht aufrecht erhalten werden. (Ztschr. f. Physik 28. 278—86. 1924. Petersburg, Polytechn. Inst.)

BECKER.

Karl Lang, *Messung von Röntgennormalen*. Vf. schlägt vor, bei Präzessionswellenlängenmessungen von Röntgenstrahlen als Normalien die Gitterkonstante des NaCl mit $d = 2,81400 \text{ \AA}$ u. die $Cu K\alpha_1$ -Linie mit $\lambda = 1537,30 \text{ XE}$ zu wählen. Es werden Umrechnungstabellen für relative Messungen mit anderen Gittern u. Wellenlängen angegeben, welche es ermöglichen, die Messungen auf die beiden angegebenen Normalien zu beziehen. Ferner wird eine Anordnung beschrieben, um mit dem Seemannschen Schneidenspektrographen u. einer eigens zu diesem Zweck konstruierten Metallröntgenröhre die Präzessionsmessungen durchführen zu können. Neubestst. der Wellenlängen relativ zu $Cu K\alpha_1$ sind angegeben bei Cu ,

Fe, Co, Ni, Zn, Pd, Ag, Cd, Sn (*K*-Serie); *Os, Ir, Pt, Au, Pb, Bi* (*L*-Serie). Vergleiche mit anderen Präzessionsmessungen von SIEGBAHN u. WEBER ergeben Abweichungen in den Wellenlängen bis 0,7 XE. (Ann. der Physik [4] 75. 489—512. 1924. Bonn, Univ.) BECKER.

B. B. Ray, *Über die Unregelmäßigkeit des L_{α} -Dubletts in den Röntgenspektren*. Die *n*. Elektronenanordnung um den Kern sollte nach BOHR aus der sukzessiven Anlagerung von einzelnen Elektronen hervorgehen, deren systemat. Einordnung in das System u. die verschiedenen Bahnen durch Stabilitätsbeziehungen zum Kern u. vorhergebundenen Elektronen gegeben wäre. Nach diesem Schema ergäben sich 2 Elektronen in der *K*-Schale, 8 in der *L*-Schale, 18 in der *M*-Schale usw. in den Elementen höherer Ordnungszahl. Der Einfluß des Hinzutretens neuer Elektronen ist naturgemäß gering u. wird praktisch Null in den inneren Schalen mit immer weiter steigender Ordnungszahl. Diese Erscheinung sollte sich auch praktisch in den *K*- u. *L*-Schalen geltend machen. So müßte sich z. B. für das K_{α} -Dublett, welches durch den Sprung von der *L*- auf die *K*-Schale emittiert wird, zeigen, daß von niederen zu höheren Elementen fortschreitend, die allmähliche Zunahme von $\Delta\lambda$ immer geringer wird u. so $\Delta\lambda$ schließlich einem konstanten Werte zustrebt. Da das hinzutretende Elektron indessen nicht stets auf die äußerste Schale kommt, wie bei Ti (22) bis Cu (29), so sind in diesem Gebiete Unregelmäßigkeiten bezüglich $\Delta\lambda$ im K_{α} -Dublett zu erwarten. Dasselbe gilt für die Elemente Al (13) bis Ar (18). Diese wurden auch bereits früher vom Vf. gefunden, der im vorliegenden seine Verss. auf das Studium des L_{α} -Dubletts der höheren Elemente erstreckte, u. zwar von Nb (41) bis U (92). Die Unregelmäßigkeiten geben sich in der $\Delta\lambda$ -Ordnungszahlkurve, die im Original wiedergegeben wird, deutlich zu erkennen. (Philos. Magazine [6] 48. 707—11. 1924. Upsala, Univ.) KYR.

I. S. Bowen und **R. A. Millikan**, *Die Erweiterung der Röntgenstrahlendublettgesetze auf das optische Gebiet*. Frühere Verss. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 199; Philos. Magazine [6] 48. 259; C. 1924. II. 430. 1772) hatten ergeben, daß die stärksten Linien im Funkenspektrum von Atomen herrühren, welche sämtliche Valenzelektronen verloren haben, ausgenommen jenes, welches die Bindung zwischen den Energieniveaus herstellt u. die Strahlung emittiert. Das *L*-Dublett von Atomen mit nur einem *L*-Elektron wie *Li* (+), *Be* (2 +), *B* (3 +), *C* (4 +) zeigt eine Änderung der Frequenzdifferenzen mit der Ordnungszahl. Dies stimmt mit der relativist. Formel für die Röntgenstrahlendubletten überein. Dasselbe gilt für die Triplets u. auch für die *M*-Serie. Es zeigt sich in allen besprochenen Fällen eine gute Übereinstimmung mit der Bohr-Sommerfeldschen Theorie. — Für *N* (5 +), *N* (3 +), *N* (+), *O* (4 +) u. *O* (2 +) werden einige neue Serienbeziehungen aufgestellt u. an Hand dieser Resultate eine Methode entwickelt, die Spektren vorauszusagen u. den Ionisierungsstand des Atoms zu bestimmen. — Von *B* (3 +) u. *C* (4 +) sind im extremen Ultraviolett die $2p_2 - p_1$ Terme bis zu 10 Ordnungen vermessen. (Physical Review [2] 24. 209—22. 1924.) BECKER.

R. A. Millikan und **I. S. Bowen**, *Einige sichtbare Folgerungen aus den Bohrschen Atom und einige wichtige Schwierigkeiten*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Erweiterung der Gesetze für die Röntgendubletts bis zu den ultravioletten Spektren ergibt Werte für die Abschirmungskonstante, welche mit der Bohr-Moseleyschen Formel in Einklang stehen. Obgleich dies eine Vereinfachung bedeutet, setzt es andererseits eine Gleichsetzung der L_{II} , L_{III} , L_{III} -Röntgenstrahlenniveaus mit den s , p_2 , p_1 -Termen der opt. Serien voraus. Man muß daher entgegen der ursprünglichen Annahme einen größeren Einfluß von der Orientierung der Bahnen (innere Quantennummer) auf die Abschirmungskonstante erwarten als von der Gestalt der Bahnen (azimutale Quantennummer.) (Physical Review [2] 24. 223—28. 1924. Californien, Inst. of Techn.) BECKER.

Paul D. Foote, *Spektroskopie und Bohrs Theorie des Atombaues*. Vf. behandelt die schemat. Modelldarstellung auf Grund spektroskop. Daten. Mathemat. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Journ. Franklin Inst. 198. 344—63. 517—40. 1924.) K. WOLF.

Jacques Errera, *Spektroskopie. Kolloide Stromzuführungen zur Erzeugung der Emissionsspektren von Lösungen*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 449—51. — C. 1924. I. 536.) K. WOLF.

H. C. Urey, *Über den störenden Einfluß eines elektrischen Feldes auf den Zeeman-effekt von Spektrallinien*. (Ztschr. f. Physik 29. 86—90. 1924. Kopenhagen.) BEHR.

R. Mecke, *Zur Systematik der Bandenspektren*. (Vgl. MECKE u. LINDAU, Physikal. Ztschr. 25. 277; C. 1924. II. 582.) Die zweite positive Gruppe ergibt für das neutrale N_2 -Mol. eine Quintetterm, während das Funkenspektrum des Mol. in Übereinstimmung mit dem Verschiebungsgesetz eine Dubletterm liefert. Zur Darst. der Serien wird vom Vf. eine neue Serienformel abgeleitet. Bei der Einordnung der Bandenspektren werden dieselben Gesichtspunkte angewendet wie bei der Systematik der Linienspektren. Ein Bandensystem stellt dann das gesamte Multiplettsystem dar, das nur durch die Angabe der Rumpfquantenzahlen charakterisiert ist. Die Auswahlregeln bedürfen bei den Bandenspektren einer Einschränkung, da hier Kombinationen ausfallen, welche bei den Linienspektren auftreten. Doch ist auch bei den Bandenspektren ein regelmäßiger Wechsel von geraden u. ungeraden Multipletts in period. System der Elemente nachweisbar. Beim Übergang vom Atom zum entsprechenden Molekülspektrum tritt ein Wechsel in der Multiplizität der Terme ein. (Ztschr. f. Physik 28. 261—77. 1924. Bonn.) BECKER.

Snehamoy Datta, *Regelmäßigkeiten in den Bandenspektren*. Vf. entwickelt auf Grund der Theorie von HEURLINGER (Ztschr. f. Physik 1. 82; C. 1920. III. 867) u. LENZ (Verhandl. Dtsch. Physik. Ges. 21. 632; C. 1920. I. 104) drei Gleichungen, welche die Beziehung zwischen den charakterist. Frequenzen in Bandensystemen ausdrücken. Der komplizierteste Fall wird durchgeführt u. für die ersten positiven Banden des Stickstoffs wird die Serienformel entwickelt, welche vollkommene Analogie mit der theoret. abgeleiteten zeigt. Die Bedeutung der Nachleuchtbanden u. die Infrarotabsorptionsbanden werden diskutiert. — Die Frequenz der maximalen Strahlungsenergie beim Stickstoffmol., die dem Sprung des Elektrons von der äußersten auf die innerste Bahn entspricht, ist bisher aus experimentellen Gründen nicht zur Beobachtung gelangt. Vf. berechnet sie indirekt aus den Versuchsdaten als Konvergenzfrequenz eines Systems von Banden u. erhält für sie aus der Quantenbeziehung das entsprechende Potential zu 7,6 Volt. Ionisationspotentialverss. haben 7,9 V ergeben, weshalb Vf. auf die Möglichkeit eines Zusammenhangs hinweist, derart, daß die photoelektr. Ströme der Ionisation des Stickstoffs durch die Ultraviolettstrahlung der erweiterten Serie der ersten positiven Banden erzeugt werden, die den äußersten Bahnen entsprechen. (Philos. Magazine [6] 48. 673—92. 1924.) KYROPOULOS.

A. Ll. Hughes und **C. F. Hagenow**, *Anregung des Spektrums von Cäsium mit niedriger Spannung*. Nach der Bohrschen Theorie müssen schon unterhalb der Ionisierungsgrenze eine Anzahl von Serien auftreten. Die Vff. prüfen diese Hypothese an Cs, indem sie dieses in einer Dreielektrodenröhre bei 0,1 mm Druck u. 135—140° unterhalb von 3,9 Volt (Ionisierungsspannung) anregen. Es zeigt sich, daß die Linien der Hauptserie deutlich u. die Linien der diffusen Nebenserie schwach auftreten. (Physical. Review [2] 24. 229—33. 1924. St. Louis, Washington Univ.) BECKER.

Nalini Kanta Sur, *Regelmäßigkeiten im Spektrum des ionisierten Titans*. Die Linien des Ti^+ kommen in der Chromosphäre der Sonne u. einiger Sterne bis zu einer Höhe von 6000 km vor, während die Resonanzlinie des Ti nur eine Höhe

bis 500 km erreicht. Ti verhält sich in dieser Hinsicht analog dem Ca. Das Spektrum des Ti^+ ähnelt dem des Sc. Man kann es wie dieses in Quartetts u. Dubletts einteilen. Das Ionisationspotential des Ti^+ liegt annähernd bei 13 V, jenes des Ti bei 6,8 Volt. (Nature 114. 611. 1924. Allahabad.) BECKER.

Gregor Wentzel, *Dispersion und Korrespondenzprinzip*. Mathematisch. (Ztschr. f. Physik 29. 306—10. 1924. München, Inst. f. theoret. Physik.) BEHRLE.

John A. Eldridge, *Theoretische Besprechung der Polarisationsversuche von Wood und Ellett*. Vf. bespricht die früheren Verss. von WOOD u. ELLETT (Proc. Royal Soc. London Serie A 103. 396; C. 1923. III. 885) über den Einfluß eines schwachen Magnetfeldes auf die Polarisation des Fluoreszenzlichtes von Hg u. K-Dampf vom Standpunkt der klass. elektromagnet. Theorie, welche diese Erscheinung zu erklären vermag. Mit der Annahme einer Quantentheorie der Atomstrahlung ist die Polarisation des Fluoreszenzlichtes schwer in Einklang zu bringen. (Physical Review [2] 24. 234—42. 1924. Univ. of Wisconsin.) BECKER.

R. W. Wood und A. Ellett, *Polarisierte Resonanzstrahlung in weichen magnetischen Feldern*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bestimmen die Polarisation der Resonanzstrahlung der 2536 Linie des Hg bei tiefen Drucken (0°) auf photograph. Weg. Wenn der erregende Strahl nach Osten gerichtet ist u. der elektr. Vektor senkrecht dazu steht, u. wenn das Erdfeld sorgfältig neutralisiert ist, dann tritt in horizontaler Richtung eine Polarisation von 90% u. in vertikaler Richtung überhaupt keine Polarisationswirkung ein. Ein nach Norden gerichtetes Feld von 2 Gauß drückt die Polarisation in dieser Richtung auf Null herab. Die Abnahme der Polarisation verläuft mit zunehmender Stärke des Magnetfeldes nach einer Exponentialfunktion. Auch die Polarisation in östlicher Richtung wird von dem nordwärts gerichteten Feld auf 60% herabgedrückt. Verss. mit anders gerichteten Magnetfeldern zeigten denselben Einfluß auf die Polarisation. Ein Feld von 10000 Gauß verstärkte die Intensität der Strahlung um 10% . Doch war der neu hinzu gekommene Anteil an Licht unpolarisiert. Analoge Resultate ergaben sich bei Verss. mit der D-Linie des K bei 185° . Spuren von H_β scheinen einen gewissen Einfluß zu besitzen. Die Polarisation des Fluoreszenzlichtes von J_γ -Dampf, weißem zerstreuten Licht von Hg u. Ätherdampf wurde durch Magnetfelder nicht beeinflusst. (Physical Review [2] 24. 243—51. 1924. Johns Hopkins Univ.) BECKER.

W. Rump, *Über den Dopplereffekt beim Übergang von der Resonanzfluoreszenz zur Spiegelung*. Vf. zeigt an der 2536,7 Linie des Hg, daß bei der Resonanzfluoreszenz die reemittierte Linie eine größere Dopplerbreite hat als die einfallende Linie, wenn die sekundäre Resonanzlampe eine höhere Temp. besitzt als die primäre Resonanzlampe. Es wird die Halbwertsbreite der Spektrallinie bei der diffusen Zerstreuung dieser Linie an einem Gas durch die zerstreuenen Moll. geändert. Dagegen ist bei der Reflexion eine solche Änderung der Wellenlänge nicht festzustellen, wobei es gleich ist, ob die Reflexion an einem festen oder einem gasförmigen Spiegel erfolgt. Daraus schließt Vf., daß bei der diffusen Zerstreuung an einem Gas die zerstreuenen Moll. unabhängig voneinander sind. Dagegen läßt sich bei der Reflexion die Wrkg. der einzelnen Moll. nicht durch voneinander unabhängige Elementarereignisse darstellen. Man hat hier ein Mittel in der Hand, um den Übergang von der Resonanzfluoreszenz zur Reflexion mit zunehmender Anzahl der Moll. zu verfolgen. Es findet dabei eine Abnahme des Dopplereffektes trotz zunehmender Temp. in der sekundären Resonanzlampe statt. (Ztschr. f. Physik 29. 196—208. 1924. Göttingen, Univ.) BECKER.

Frances G. Wick, *Eine spektroskopische Untersuchung der Kathodenlumineszenz von Fluorit*. Das Spektrum der unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen angeregten Lumineszenz des natürlichen Fluorits besteht aus einer Anzahl breiter diffuser Banden, über welche einzelne schärfere Banden überlagert sind. Eine vorangehende

Wärmebehandlung auf 600° schwächt die diffusen u. verstärkt die scharfen Banden. Ein Schmelzen in einer oxydierenden Flamme bewirkt eine Farbänderung u. ein Auftreten neuer Banden. Die beobachteten Banden scheinen von Verunreinigungen des Fluorits durch seltene Erdoxyde, vor allem *Sa, Dy, Eu, Gd, Te* herzurühren. Vf. nimmt an, daß die seltenen Erdoxyde in das Krystallgitter mit eintreten u. daß die Lichtemission unter Anregung der Nachbaratome erfolgt. Die Beobachtungen sind tabellar. angeführt. (Physical Review 24. [2] 272—82. 1924. Pough Keptic [N. Y.])

BECKER.

C. Doelter, *Über Thermoluminescenz bei Flußspat*. Vf. teilt verschiedene Beispiele für die von HIRSCHI gemachte Beobachtung mit, daß die Phosphorescenz nach einer Ra-Bestrahlung bei Flußspat zunächst ausbleibt u. erst bei höherer Temp. auftritt. Ultraviolette Strahlen haben auch bei hoher Temp. keine Wrkg. An *Apatiten* wurde ebenfalls nach Bestrahlung mit $RaCl_2$ Thermoluminescenz, die mit steigender Temp. zunimmt, beobachtet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 419—21.)

ENSZLIN.

A. Elektrochemie. Thermochemie.

Alfred Coehn und Alfred Curs, *Studien zur Berührungselektrizität. Die Ladung von Metallen gegen Dielektrika*. (Vgl. COEHN u. DUHME, Ztschr. f. Physik 27. 358; C. 1924. II. 2229.) Vf. untersuchen nach der von COEHN u. LOTZ (Ztschr. f. Physik 5. 242 [1920]) angegebenen Methode im Hochvakuum die Ladung, welche *Zn, Cd, Sn, Pb, Cu, Hg, Ag, Pt* beim Durchgleiten durch Röhren aus Quarz, Felsenglas u. Natronglas aufnehmen. Es zeigt sich dabei, daß sich mit der Natur des Dielektrikums der Einschnitt in die Spannungsreihe ändert, zu dessen beiden Seiten die Aufladung des Metalls in entgegengesetztem Sinn erfolgt. Weiter wurden dieselben Verss. mit *Amalgamen* von *Na, K, Zn, Cd, Sn, Pb, Ag* in verschiedenen Konzentrationsintervallen durchgeführt, um den Punkt zu bestimmen, oberhalb welcher Konz. der Ladungswechsel stattfindet. Hg u. die Amalgame edler Metalle laden sich gegen alle Dielektrika positiv auf, die Amalgame der unedlen Metalle dagegen von einer bestimmten, bei jedem Dielektrikum anderer Konz. ab negativ. Gegen Diamant laden sich sämtliche Metalle, auch die unedelsten Amalgame positiv auf. Krystalline oder amorphe Struktur ist ohne Einfluß. So verhielten sich krystalliner Quarz u. Quarzglas in allen Fällen gleich. Es wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe man die Aufladung eines kleinen Splitterchens des Dielektrikums gegen das Amalgam bestimmen kann. (Ztschr. f. Physik 29. 186 bis 195. 1924. Göttingen, Univ.)

BECKER.

J. A. V. Butler, *Über die Beziehung zwischen Metallkontaktpotentialen und dem Peltiereffekt*. Vf. erörtert die früher viel umstrittene Frage der Existenz einer Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Metallen theoret., indem er zunächst die Grenzen der thermodynam. Betrachtungsmöglichkeit aufweist, um sodann mit Hilfe statist. Betrachtungen die Beziehung zwischen Kontaktpotential u. Peltiereffekt zu behandeln. Die ganze Betrachtung fußt auf der Theorie der therm. Elektronenemission u. teilt demgemäß ihre Unvollkommenheiten. Eine Folgerung daraus ist, daß der Thomsoneffekt im geschlossenen Kreise zweier Metalle mit zwei verschiedenen temperierten Stoßstellen nichts zur EK. beiträgt, u. daß die Potentialdifferenz längs eines homogenen Leiters, in dem ein Temp.-Gefälle auftritt, für alle Leiter die gleiche ist. (Philos. Magazine [6] 48. 746—52. 1924. Swansea, Univ.) KY.

Joseph Simons und J. H. Hildebrand, *Ein Versuch, das Potential einer Fluorelektrode zu messen*. Vf. versuchen die EK. eines Elementes zu messen, das aus einer H-Elektrode, einer F-Elektrode u. einem Elektrolyten besteht, der sowohl H- als auch F-Ionen enthält, u. in dem die Aktivität von HF bekannt ist oder bestimmt werden kann. Solche Fl. sind geschmolzenes $KF \cdot HF$ u. wasserfreie fl. HF, die



etwas KF enthält. Wegen der Reaktionsfähigkeit von F₂ mit W. oder organ. Substanzen sind wss. oder organ. Lösungsm. nicht zu verwenden. Mit HF mißlang der Vers. deshalb, weil kein Elektrodenmaterial der gemeinsamen Wrkg. von F u. HF widerstehen konnte, weder Pt, Ir, Au, Ni noch Graphit, u. weitere Schwierigkeit bot die Wahl des Isoliermaterials. In geschmolzenem KF·HF ließ sich zwar Graphit als Anode verwenden (vgl. S. 25), doch führte der Vers. auch hier nicht zum Ziel. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2223—25. 1924. Berkeley [Cal.], Univ.) Jo.

Sydney Raymond Carter und **Francis Herbert Clews**, *Oxydationspotentiale von Ferro- und Ferrisalzen in konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure*. Das Oxydationspotential der Fe^{II}·Fe^{III}-Kette wurde in CO₂-Atmosphäre bei verschiedenen Konz.-Verhältnissen von Fe^{II} : Fe^{III} u. bei HCl-Konz. von 0,1-n. bis 9,5-n. bzw. H₃PO₄-Konz. von 4,318-n. bis 15,79-n. gemessen. Die Formel:

$$E_{oc} = E_c - 0,058 \log \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}]}$$

in der E_c das abgelesene Potential u. E_{oc} das Potential für [Fe^{III}] = [Fe^{II}] ist, gilt genau. Mit steigender [H⁺] sank das Potential in den beiden Systemen. Wie besondere Verss. ergaben, ist dafür nicht das Diffusionspotential verantwortlich zu machen; es wird mit der Säurekonz. steigende B. von Komplexen angenommen, wobei, um die obige Gleichung zu erfüllen, Fe^{III} allein oder doch in erheblich stärkerem Maße als Fe^{II} sich mit der Säure verbinden kann. Die Potential-[H⁺]-Kurve wird im Lichte des Verh. von SO₂ gegen mäßig u. stark saure Fe-Lsgg. in HCl oder H₃PO₄ (vgl. WARDLAW u. CLEWS, Journ. Chem. Soc. London 117. 1093; C. 1921. I. 204; WARDLAW, CARTER u. CLEWS, Journ. Chem. Soc. London 117. 1241; C. 1921. I. 204; CARTER u. BUTLER, Journ. Chem. Soc. London 123. 2370. 2380; C. 1924. I. 408. 409) besprochen u. eine Kurve für den Umschlag von reduzierender zu oxydierender Wrkg. des SO₂ in Abhängigkeit von der Säurekonz. gezeichnet, der allerdings nur qualitative Bedeutung zukommt, da die zugrunde liegenden Verss. bei 100°, die Potentialmessungen bei 17° ausgeführt wurden. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1880—88. 1924. Univ. of Birmingham.) HERTER.

Erich Kretschmann, *Berichtigung zu der Abhandlung: „Grundlagen einer Theorie der Supraleitfähigkeit.“* (Vgl. Ann. der Physik [4] 74. 405; C. 1924. II. 1445.) Der Satz über die Einw. des Magnetfeldes wird eingeschränkt u. berichtigt. (Ann. der Physik [4] 75. 448. 1924. Königsberg.) BIKERMAN.

Alfred Riede, *Galvanische Leitfähigkeit und Halleffekt dünner Nickelschichten*. Die zu den Verss. dienenden dünnen Nickelschichten wurden durch Kathodenzerstäubung in strömendem H₂ erzeugt. Die Schichten waren bereits zusammenhängend bei einer Dicke von 3 μ. Die Leitfähigkeit wurde mittels einer Kompensationsschaltung gemessen, u. zwar als Leitwert eines Quadrates der betr. Schicht („Flächenleitfähigkeit“), wobei kleine Dickenschwankungen ohne Einfluß bleiben. Die Dicken wurden durch Wägen auf der Mikrowage bestimmt; ganz dünne Schichten wurden mittels der Bestäubungszeit ausgewertet. Die Dicken der Schichten betragen im allgemeinen zwischen 15 u. 190 μ. Es wurde Proportionalität zwischen elektr. Leitfähigkeit u. Querschnitt gefunden. Abweichungen von der Proportionalität bei den dünnsten Schichten werden eingehend diskutiert u. Nebenerscheinungen zugeschrieben. Eine der hauptsächlichsten ist, daß sich die durch kathod. Zerstäubung auf Glas erhaltene Ni-Schicht so verhält, als bestehe sie aus zwei Schichten: einer von 20 μ Dicke u. einer, die den Rest der Dicke ausmacht. Bei Schichten, die dünner als 20 μ sind, fehlt dieser zweite Teil. Vf. hält das Metall der dünnen Schicht für unrein, insbesondere wasserstoffhaltig. — Der Halleffekt ist in schwachen Magnetfeldern (unter 200 Gauss) der Feldstärke proportional, nähert sich in starken einem Grenzwert u. ist dem Primärstrom bis zu Stromdichten von 10⁵ Amp./cm² proportional. Das Vorzeichen des Effektes ist negativ. Sehr

ausführliche Beschreibung der Verss. u. ihrer Auswertung. (Ztschr. f. Physik 28. 177—215. 1924. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) KYROPOULOS.

George Jaffé, *Über den Einfluß der Diffusion auf nahezu gesättigte Ströme*. Die Rolle der Ionendiffusion bei der Gasleitfähigkeit wurde vom Vf. für den Fall des ebenen Kondensators berechnet (vgl. Ann. der Physik [4] 43. 249. [1914]), jetzt ist die frühere Ableitung ergänzt u. die Fülle des Zylinder- u. des Kugelkondensators durchgerechnet. Die Formeln gelten bei hinreichend großen EKK. (in der Nähe der Sättigungsströme) für beliebige Elektrodenabstände, bei kleinem Elektrodenabstand für beliebige Potentialdifferenzen. (Ann. der Physik [4] 75. 391—402. 1924. Leipzig.) BIKERMAN.

James Robert Pound, *Die elektrische Leitfähigkeit von Gemischen von Anilin, Essigsäure und Wasser*. Ein Gemisch von der Zus. von 92% W., 5% Essigsäure u. 3% Anilin zeigt ein Maximum der elektr. Leitfähigkeit. Vergleicht man die Werte der Leitfähigkeit mit den früher von RUSSEL (POUND, Journ. Chem. Soc. London 125. 769; C. 1924. II. 182) bestimmten Dichten u. Zähigkeiten derselben Gemische, dann ergibt sich, daß die Leitfähigkeit der D. u. Viscosität annähernd proportional ist, wenn man nur das Verhältnis von Essigsäure zu Anilin berücksichtigt. Während aber D. u. Viscosität bei Abwesenheit von W. ein Maximum erreichen, liegt das Maximum der Leitfähigkeit bei 95% W. Eine Verbindungsbildung macht sich auch hier durch Maxima der Leitfähigkeit bei denselben Konz. wie die Maxima der D. u. Zähigkeit bemerkbar. Mit zunehmender Konz. von Anilin sinkt die Leitfähigkeit stark herab. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1560—64. 1924. Ballarat [Victoria], School of Mines.) BECKER.

Martin Grützmaier, *Über die Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeitsgemischen*. Vf. untersuchte die DEE. von *Chlf.*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Schwefelkohlenstoff*, *Toluol*, *Bzl.* u. der Gemische CCl_4 - CS_2 , CCl_4 - CHCl_3 , CS_2 -*Bzl.*, *Toluol-Bzl.*, zwecks Überprüfung der Pulfrichschen u. Silbersteinschen Formel für das opt. Refraktionsvermögen bezw. für die DEE. von Gemischen. Die tatsächlichen Verhältnisse werden von keiner dieser Formeln wiedergegeben. Zur Best. des Temperaturganges der DE. wurde eine Versuchsanordnung benutzt, die sich der Methode von HERWEG anlehnt. (Ztschr. f. Physik 28. 342—54. 1924. Münster i. W.) K. WOLF.

J. Errera, *Untersuchung über die Dielektrizitätskonstanten kolloider Lösungen*. Vf. beschreibt einen App. zur Messung der DEE. kolloider Lsgg. Die mit V_2O_5 durchgeführten Messungen ergaben für das 14%_{ig.} V_2O_5 -Sol eine DE. = 400, bezogen auf W. Kontrollverss. bestätigten diesen hohen Wert, der erst einige Zeit nach der Solherstellung auftritt. Die Änderung der DE. des Soles als Funktion der Verdünnung wird graph. dargestellt u. diskutiert. Der Einfluß der Temp. u. der Stromstärke wurde gemessen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 422—31. 1924.) K. W.

J. Errera, *Untersuchung über die Dielektrizitätskonstanten kolloider Lösungen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. gelangt in Fortsetzung seiner Unterss. zu dem Ergebnis, daß die meisten kolloiden Lsgg., die man als wenig solvatisiert bezeichnet, dieselbe DE. besitzen wie das Dispersionsmittel. Eine Ausnahme bilden die V-Sole, da deren DEE. weder konstant noch unabhängig sind von der Stromstärke u. der Periodenzahl. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 432—49. 1924.) K. WOLF.

Charles P. Smyth, *Die elektrischen Momente typisch organischer Moleküle*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 45. 849. 47. 530; C. 1924. I. 401. 2562.) Die elektr. Momente der Moll. werden nach der früher wiedergegebenen Methode (l. c.) berechnet. Die Abweichungen von den aus hypothet. Molekularstrukturbetrachtungen erhaltenen Werten werden durch eine den Anziehungskräften folgende Verschiebung der Ladung u. dem Rückstoß innerhalb des Mol. bedingt. Die Momente der gesätt. KW-stoffe sind sehr klein, die der KW-stoffe mit doppelter Bindung sind klein, doch immerhin groß genug, Neigung zur Elektronenänderung in der Nähe der Doppelbindung er-

kennen zu lassen. Die elektr. Momente der Alkohole, Äther, Aldehyde u. Ketone sind von derselben Größenordnung wie das von W., während die von NH₃ u. Aminen kleiner als das des W. sind, u. zwar ist die Differenz etwas größer als sich auf Grund der Molekularstruktur allein voraussagen läßt, weil die Elektronen um den Stickstoffkern leichter verschoben werden können als um den Sauerstoffkern. Unter den Wasserstoff- u. organ. Halogeniden sind die Momente der Jodverb. am kleinsten, die der Br-Verb. größer u. die der Cl-Verb. am größten. Das Moment ist also um so kleiner, je leichter die Elektronen verschiebbar sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2151—66. 1924. Princeton Univ., New Jersey.) JOSEPHY.

Ernst Sedström, *Zur Kenntnis der Gold-Kupfer-Legierungen*. (Vgl. HOLGERSSON u. SEDSTRÖM, Ann. der Physik [4] 75. 143; C. 1924. II. 1885.) Vf. mißt die *Thermokraft* der einzelnen Glieder der Cu-Au Reihe gegen Cu, sowie die *Wärmeleitfähigkeit* u. den elektr. Widerstand der im Vakuum zusammengeschmolzenen Legierungen. Bei allen drei Meßreihen ergeben sich scharfe Maxima, bezw. Minima im Zustandsdiagramm bei einer Zus. der Legierungen von 50 Atom-% Cu u. 50 Atom-% Au, was die B. einer Verb. CuAu möglich erscheinen läßt. Frühere Messungen der elektr. Leitfähigkeit dieser Reihe von KURNAKOW, ZEMCZUZYNY u. ZASEDATELEV (Journ. Inst. Metals 15. 305 [1916]) hatten Maxima bei einer Zus. CuAu u. Cu₃Au ergeben. Die letztere Verb. wurde vom Vf. jedoch nicht nachgewiesen. Entgegen der bisherigen Annahme scheint also die Cu-Au-Reihe keine kontinuierliche Mischkristallreihe zu bilden. (Ann. der Physik [4] 75. 549—55. 1924. Stockholm, Techn. Hochschule.) BECKER.

Leigh Page, *Notiz über eine Elektronentheorie des Halleffektes*. (Physical Review [2] 24. 283—85. 1924. YALE-Univ.) BECKER.

John A. Eldridge, *Notiz über eine Elektronentheorie des Halleffektes*. (Vgl. vorst. Ref.) (Physical Review [2] 24. 286. 1924. Gen. Electric Co.) BECKER.

P. Dejean, *Einige Betrachtungen über die Magnetochemie von ferromagnetischen Legierungen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1370; C. 1924. II. 1059.) Die Gesetzmäßigkeiten der Magnetochemie werden an der Hand des Schrifttums besprochen u. an mkr. Bildern erläutert. Vf. hält die Unterss. zur Begutachtung für wichtig u. empfiehlt ihre Nachprüfung u. allgemeine Einführung. (Chimie et Industrie 1924. Mai-Sondernummer. 306—11. 1924.) GRIMME.

L. C. Jackson, *Untersuchungen über den Paramagnetismus bei tiefen Temperaturen*. Ausführliche Wiedergabe der Versuchsergebnisse der Arbeit von JACKSON u. KAMERLINGH ONNES (Proc. Royal Soc. London [Serie A] 104. 671; C. 1924. I. 1007). — Aus theoret. Erwägungen schlossen KAMERLINGH ONNES u. OOSTERHUIS (Leiden, Comm. 139. D.), daß längs der Hauptachse eines paramagnet. Krystals die Δ -Werte eine Funktion der Abstände der paramagnet. Atome sind. Je kleiner der Gitterabstand ist, desto größer ist Δ . Unter Zuhilfenahme der magnet. Konstanten stellt dann der Vf. Leitlinien für die Krystalstruktur des NiSO₄·7H₂O auf, in dem die Ni-Atome ein allseitig flächenzentriertes rhomb. Prisma bilden sollen. Mittels einer von KEESOM durchgeführten röntgenograph. Krystalstrukturbest. nach dem Debye-Scherrer-Verf. wurde diese Annahme bestätigt. (Philos. Transact. Roy. Soc. London Serie A 224. 1—48. 1923.) BECKER.

Richard Vernon Wheeler, *Die Entzündung von Gasen*. Teil III. *Entzündung durch die impulsive elektrische Entladung*. Gemische der Paraffine mit Luft. (II. vgl. MASON u. WHEELER, Journ. Chem. Soc. London 121. 2079; C. 1923. III. 812.) Die Entzündbarkeit von Gemischen von Äthan, Propan, Butan, Pentan, Isopentan u. Hexan mit Luft durch einen Funken von 1 mm Länge wurde durch Messung der Primärstromstärke untersucht, bei deren Unterbrechung der Sekundärfunke des Induktors gerade zur Zündung ausreichte („Zündungsstrom“) u. mit den von MASON (Journ. Chem. Soc. London 123. 210; C. 1923. III. 733) er-

mittelten Werten für die schnellste Fortpflanzung der Flamme verglichen. Die günstigste Konz. des KW-stoffs lag bei Methan für Zündung niedriger als für größte Fortpflanzungsgeschwindigkeit, bei allen anderen höher. Der „Zündungsstrom“ stieg in der Reihenfolge 1. Propan, 2. Äthan u. Butan, 3. Pentan, 4. Methan. Parallelverss. mit H_2 gaben bei weniger als 0,25 mm Funkenstrecke einen Zündungsstrom von 0,36 Amp. bei 26% H_2 , während C_2H_6 (6,7%) 3,4 Amp. verlangte; die entsprechenden Fortpflanzungsgeschwindigkeiten sind 400 u. 80 cm/sec. Die Isolationskraft der KW-stoffe wurde bestimmt, sie stieg mit dem Mol.-Gew. u. war für Isopentan größer als für n-Pentan. Diese beiden Verbb. forderten jedoch bei gleicher Konz. gleiche Zündungsströme, so daß die Isolationskraft nicht zur Erklärung der auffallenden Reihenfolge herangezogen werden kann. — Das im I. Teil (Journ. Chem. Soc. London 119. 239; C. 1921. III. 449) erwähnte Auftreten von Stichflammen vor Eintritt der eigentlichen Verbrennung wurde wieder beobachtet, am deutlichsten bei Äthan. Es wird geschlossen, daß Verbrennung einer bestimmten Gasmenge Vorbedingung für die weitere Fortpflanzung der Verbrennung ist. Das Studium der Zündung durch kurze Erhitzung, wie der elektr. Funken sie darstellt, würde damit mehr ein Studium der Fortpflanzung als der Erzeugung der Flamme werden, doch sind quantitative Verss. in dieser Richtung schwer ausführbar, da die Funkenintensität, die zur B. von Flämmchen an der Funkenstrecke ausreicht, nicht wohldefiniert ist. Die Stichflammen treten mitunter auch bei sonst außerhalb der Brennbarkeitsgrenze liegenden Gemischen auf u. können bei kleinen Gefäßen so zur vollständigen Verbrennung führen.

Nachschrift von Samuel Colville Lind. (Washington, Un. States Bureau of Mines.) Das verschiedene Verh. von Methan u. den höheren KW-stoffen legt die Annahme eines Einflusses der D. auf die Fortpflanzung der Entflammung nahe. Es bestehen Parallelen zwischen den geschilderten Verss. u. der Rk. von H_2 u. O_2 unter der Einw. von α -Strahlen (Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 542; C. 1919. III. 851). Da die „Bremskraft“ für α -Strahlen für Methan 0,86, für O_2 1,064 beträgt, gibt eine Anwendung der Bremskraftgesetze der α -Strahlen auf den vorliegenden Fall möglicherweise den Schlüssel zur Erklärung der Erscheinungen. Auch die Verss. von DIXON u. CROFTS (Journ. Chem. Soc. London 105. 2036; C. 1914. II. 1339) über die Verbrennungstemp. von H_2 - O_2 -Gemischen deuten auf das Bestehen derartiger Beziehungen hin. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1858—69. 1924. Sheffield, Safety in Mines Research Board.)

HERTER.

Walter Mason und Richard Vernon Wheeler, *Die Entzündung von Gasen*. Teil IV. *Entzündung an geheizter Oberfläche. Gemische der Paraffine mit Luft*. (III. vgl. vorst. Ref.). Die in der II. Mitt. beschriebenen Verss. an Methan wurden in einem neuen Gefäß wiederholt, neue Bestst. an Äthan, Propan, Butan u. Pentan ausgeführt. Gemische dieser Gase mit Luft wurden in ein geheiztes Quarzgefäß eingeführt u. für verschiedene Konz. die niedrigste Temp. festgestellt, bei der Entflammung eintrat. Die Verss. haben keinen absol. Wert, da die Entflammungstemp. von dem Gefäßmaterial, dem Verhältnis seiner Oberfläche zum Gasvol. usw. abhängt, sind aber untereinander vergleichbar. Bei Methan stieg mit wachsender Konz. die Zündungstemp., bei den übrigen KW-stoffen fiel sie. Auch hier sind also die Bremskraftgesetze anwendbar, die Bremskraft für Ra-C beträgt nach BRAGG (Studies in Radioactivity, London 1912, S. 49) bei C_2H_6 1,519, bei C_6H_{12} 3,544. Die Zündungstemp. liegt stets unterhalb 600°, außer für CH_4 , wo sie minimal ca. 680° beträgt. Bei 600° ausgeführte Verss. über die Vorflammerperiode ergaben einen starken Abfall der Zeit vor der Entflammung mit steigendem Gehalt der Gemische an KW-stoff. Cl_4 nimmt auch hier eine Ausnahmestelle ein; seine Vorflammerperiode (bestimmt bei 700°) steigt mit dem CH_4 -Gehalt des Gemischs. Eine Parallelbest. mit C_2H_6 bei 700° ergab ein ähnliches Resultat wie bei 600°. Die Vorflammer-

perioden der einzelnen Gase sind untereinander sehr verschieden u. diese Unterschiede machen sich auch bei 1000° noch deutlich bemerkbar. Auf sie muß teilweise die verschiedene Empfindlichkeit bei der Zündung durch eine intensive Erhitzung von kurzer Dauer, z. B. den elektr. Funken (vgl. vorst. Ref.) zurückgeführt werden. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1869—75. 1924. Eksmeals [Cumberland], Vers.-Station.)

HERTER.

Carl Barus, *Empfindliche Flammen und der scheinbare Flammendruck*. Der Vf. erzeugt eine empfindliche Flamme, indem er einen Gasstrom aus einer dünnen Düse ausströmen läßt. In der der Ausströmungsöffnung entgegengesetzten Seite sind zwei als Manometer dienende Interferometer angebracht, welche durch ein U-Rohr verbunden sind. In den Zuleitungsrohren zu den Interferometern befinden sich ebenfalls zwei enge Düsen, deren Spitze in einem Fall vom Gasstrom weg, im andern Fall zum Gasstrom gerichtet ist. Das Gas tritt in die Interferometer durch das diese beiden miteinander verbindende U-Rohr ein. Die Verss. des Vfs. ergeben, daß bei brennender Flamme ein höherer Druck in der Gaszuleitung u. in dem Manometer meßbar ist, als wenn bei gleicher Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases die Flamme ausgelöscht ist. (Z. B. 0,25 mm Hg bei brennender, 0,075 mm bei nicht brennender Flamme.) Diesen Druckzuwachs, sobald die Flamme entzündet wird, deutet der Vf. durch die Annahme, daß durch Berührung mit der heißen Ausströmungsöffnung die Viscosität des Gases sich ändert. (Science 60. 137—38. 1924. Brown, Univ.)

BECKER.

Arthur Taber Jones, *Der Druck, welcher durch eine Flamme hervorgerufen wird*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. beobachtet, daß ein Gasometer, welches eine kleine Flamme speist, rascher fiel, wenn die Flamme brannte als wenn das Gas durch die Flammendüse bei nicht brennender Flamme frei ausströmte. Es betrug z. B. der Abfall im Gasometer bei brennender Flamme 0,084 mm/sec, bei nicht brennender Flamme 0,126 mm/sec. Doch läßt sich die Frage, ob diese Erscheinung durch Änderung der Viscosität des h. Gases u. damit der Ausströmungsgeschwindigkeit bedingt ist oder von einem Flammendruck herrührt, nicht ohne weiteres beantworten. (Science 60. 315—16. 1924. SMITH Coll.)

BECKER.

Colin Campbell und Oliver Coligny de Champfleür Ellis, *Der Einfluß von Verdünnung mit Stickstoff auf die Geschwindigkeit der Flamme*. Teil I. Bei konstantem Verhältnis Brennstoff: O₂ fand WHEELER (Journ. Chem. Soc. London 105. 2606; C. 1915. I. 245), daß mit fortschreitender Verd. mit N₂ die Geschwindigkeit der Flamme abnimmt; die Geschwindigkeit: Verd.-Kurve war eine Hyperbel. Dividiert man aber die Verbrennungswärme durch die Gesamtzahl der reagierenden u. verdünnenden Moll., so ist die Geschwindigkeit: Wärmewert-Kurve eine gerade Linie. Nur bei den äußersten Verdd. liegen bei den von DIXON (Philos. Transact. Roy. Soc. London 184 A. 165 [1893]) ermittelten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von Explosionswellen diese etwas unterhalb der sich aus der calorimetr. Berechnung ergebenden. Eigene Verss. über die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Verbrennung von *Pentan*, *Hexan*, *Bzl.*, *A.*, *Ä.*, *CS₂*, *CH₄*, *C₂H₄*, von denen die drei letzten diagrammat. wiedergegeben sind, bestätigten vollkommen die obige Beziehung. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1957—60. 1924.)

HERTER.

Oliver Coligny de Champfleür Ellis und Sydney Robert Stubbs, *Der Einfluß von Verdünnung mit Stickstoff auf die Geschwindigkeit der Flamme*. Teil II. (I. vgl. vorst. Ref.). Das verschiedene Steigmaß der im I. Teil erhaltenen Kurven ist auf die verschiedene Wärmeleitfähigkeit der Gemische zurückzuführen. Verss. an Gemischen der Zus. $x(\text{CS}_2 + 3\text{O}_2) + y(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ bestätigten die früheren Resultate u. zeigten, daß in Reihen von Gemischen mit gleichem Wärmewert die Verbrennungsgeschwindigkeiten direkt proportional den Wärmeleitfähigkeiten sind. Diese Beziehung gestattet eine einfache Best. der Wärmeleitfähigkeit brennbarer

u. inerten Gasc. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1960—63. 1924. Sheffield, Mines Department and Manchester, Univ.)

HERTER.

William Edward Garner und Sidney Walter Saunders, *Die Explosion von Acetylen und Stickstoff*. III. *Der Einfluß der Addition von Sauerstoff auf die Bildung von Cyanwasserstoffsäure*. (II. vgl. GARNER und MATSUNO, Journ. Chem. Soc. London 121. 1729; C. 1923. I. 1266.) Vff. bestimmen die HCN-Ausbeute bei der Explosion von C_2H_2 - u. O_2 - u. N_2 -Gemischen, wenn N_2 konstant auf 22% gehalten u. der C_2H_2 - u. O_2 -Gehalt des Gases von 0 bis 37,01% O_2 variiert wird. Es zeigte sich, daß mit zunehmendem O_2 -Gehalt auch die Ausbeute an HCN zunahm. Bei einem Anstieg des O_2 von 6 auf 37% stieg infolgedessen auch die Gleichgewichtskonstante $K = [HCN]^2/[H_2][N_2]$ von 0,009 auf 0,05 u. die Konstante $K_1'' = [HCN]/[C][N_2]^{0,37}$ von 0,11 auf 5,16, während die Explosionstemp. von 2959° auf 4287° zunahm. Auch Spuren von NH_3 wurden gebildet. Beträgt das Verhältnis von C_2H_2 zu O_2 1:1, dann wird keine HCN gebildet. Das gleiche ist der Fall, wenn mehr O_2 als C_2H_2 vorhanden ist, da dann keine Kohle mehr entsteht, welche zur B. von HCN notwendig ist. Verss. über die Adsorptionsfähigkeit der abgeschiedenen Kohle ergaben, daß diese wenig aktiv ist u. daher keinerlei katalyt. Einfluß bei der Rk. ausübt. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1634—41. 1924. London, Univ.)

BECKER.

Witold Jazyna, *Die thermodynamische Invariante und die spezifische Wärme beim absoluten Nullpunkt*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 25. 133; C. 1924. II. 1059.) Vf. verallgemeinert mit Hilfe der sogen. thermodynam. Invariante auf Grund des 2. Hauptsatzes eine Folgerung aus dem Nernstschen Theorem u. zeigt, daß die spezif. Wärme der Körper bei irgend einem Prozesse in unmittelbarer Nähe des absol. Nullpunktes dem Werte Null zustrebt. (Ztschr. f. Physik 28. 371—72. 1924. Leningrad.)

K. WOLF.

W. J. Walker, *Das kritische Druckverhältnis für Gase in seiner Beeinflussung durch die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 43. 589; C. 1922. I. 1266.) Bezugnehmend auf seine frühere Studie, betreffend die Ausströmung von Gasen aus Düsen u. den Einfluß veränderlicher spezif. Wärme auf die Strömungsgeschwindigkeit, leitet Vf. im vorliegenden eine Formel ab für das Verhältnis zwischen dem höheren Druck vor der Ausströmung u. dem niedrigeren nach dieser, unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der spezif. Wärme. Dieses Verhältnis wächst mit der Temp. u. ist größer als bei konstanter spezif. Wärme. Die Ableitungen werden durch Wiedergabe früherer Verss. gestützt. (Philos. Magazine [6] 43. 703—7. 1924. Dundee, Univ.)

KYROPOULOS.

K. K. Smith und L. I. Bockstahler, *Eine verbesserte Methode zur Messung der spezifischen Wärme von Metallen bei hoher Temperatur*. Mittels eines Hochfrequenzoszillographen werden an einem von Wechselstrom durchflossenen Glühdraht die Temperaturschwankungen gemessen. Da die Maximal- u. Minimaltemp. dem jeweils emittierten Elektronenstrom proportional ist, kann durch gleichzeitige Aufzeichnung des Thermoionenstroms mit dem Wechselstrom, mit welchem der Draht geheizt wird, die Amplitude der Temperaturschwankungen bestimmt werden. Bei bekannter Frequenz kann dann nach einer von CORBINO (Physikal. Zeitschr. 13. 375; C. 1912. I. 1964) entwickelten Formel die Wärmekapazität des h. Drahtes bestimmt werden. Verss. der Vff. ergeben bei W-Drähten zwischen 2375° u. 2475° absol. eine mittlere spezif. Wärme von 0,045 cal. pro g. Daraus berechnet sich die Atomwärme zu 8,3 cal. pro Grammatom. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 386—88. 1924. Northwestern Univ.)

BECKER.

Ernst Cohen und W. D. Helderman, *Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie*. VIII. (VII. vgl. COHEN, Ztschr. f. physik. Ch. 109. 109; C. 1924. II. 793.) Im Anschluß an die Verss. von

COHEN u. KOOY (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 81; C. 1924. II. 793) über die Best. der Vol.-Änderung des *Ammoniumnitrats* bei dessen Umwandlungstemp. von $32,3^{\circ}$ ermitteln Vf. die intermediären *Lösungswärmen* der reinen Modifikationen III u. IV bei $32,3^{\circ}$ u. leiten hieraus die Wärmetönung der Umwandlung des NH_4NO_3 ab. Besondere Sorgfalt wurde der Reindarst. von III (Stabilitätsgebiet $32,3^{\circ}$ bis $84,2^{\circ}$) u. IV (Stabilitätsgebiet — 16 bis $32,3^{\circ}$) gewidmet. Die Umwandlungswärme III \rightarrow IV bei $32,3^{\circ}$ ergab sich zu $4,99$ geal/g, während BRIDGMAN infolge Arbeitens mit Gemischen der beiden Modifikationen $4,66$ geal/g erhalten hatte. (Ztschr. f. physik. Ch. 113. 145—56. 1924. Utrecht.)

BEHRLE.

Franz Zeilinger, *Gas theoretische Berechnung der Brownschen Bewegung*. Der Einfluß der Moll. auf ein zwischen ihnen schwimmendes Teilchen wird berechnet, wenn die Moll. 1. elast. reflektiert, 2. diffus reflektiert werden, 3. adsorbiert werden u. nachher verdampfen. In allen Fällen ergeben sich die Einsteinschen Gesetze der Brownschen Bewegung. (Ann. der Physik [4] 75. 403—25. 1924. Zürich.) BIK.

Walter Mund und Pierre Herrent, *Die Verflüssigung des binären Gasgemisches Schwefeldioxyd-Äthan*. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 401—22. 1924. — C. 1924. II. 285.)

BEHRLE.

Richard Becker, *Eine einfache kinetische Ableitung der Ionisierungs- und Dampfdruckgleichung*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 18. 325; C. 1924. I. 122.) Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, an die frühere Arbeit anknüpfend, die für hinreichend tiefe Temp., für die Ionisierung eines Atoms angestellt u. auf das Ionisationsgleichgewicht in einer elektr. neutralen Gasmasse angewandt zur Gleichung von SAHA u. in ihrer Übertragung auf Kondensations- u. Verdampfungsvorgang von Atomen zur Dampfdruckformel von SACKUR-STERN-TETRODE führen. An Stelle der Neutralitätsbedingung beim Ionisationsgleichgewicht tritt beim Dampfdruckgleichgewicht die Zusatzhypothese, daß die Zahl der Kondensationspunkte, welche der feste Körper seinem Dampf bietet, gleich der Zahl der Oberflächenatome des Körpers ist, welche Hypothese sich aus der Betrachtung der Oberflächenvorgänge ergibt. (Ztschr. f. Physik 28. 256—60. 1924. Berlin-Grünwald.)

KYROPOULOS.

H. H. Lowry und S. O. Morgan, *Die Dampfdrucke von Rochellesalz, den Hydraten der Natrium- und Kaliumtartrate und ihrer gesättigten Lösungen*. Die Dampfdrucke von Rochellesalz, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das nach VAN LEEUWEN (Ztschr. f. physik. Ch. 23. 33 [1897]) in gesätt. Lsg. allein nur unterhalb 40° existieren kann, da sich bei dieser Temp. Na-Tartrat ausscheidet, u. die Lsg. dann sowohl an diesem als auch an Rochellesalz gesätt. wird, von $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u. von $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ wurden nach der stat. Methode zwischen 15 u. 40° bestimmt mit Hg als der einschließenden Fl. Die Temp. t_{cr} , bei der das W. denselben Dampfdruck p hat wie die untersuchte Substanz, ist als Funktion der Temp. graph. dargestellt. Diese Funktion muß nach JOHNSTON (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 330 [1908]) eine Gerade darstellen, die Abweichungen der gefundenen Werte sind unbedeutend. Bei 15° sind die Dampfdrucke von Rochellesalz $4,1$, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $11,0$, $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ $10,5$ u. von den gesätt. Lsgg. (in derselben Reihenfolge) $11,2$; $11,7$; $9,6$; bei 40° sind die Dampfdrucke der Hydrate u. der Lsgg. (in derselben Reihenfolge) $27,1$; $48,9$; $39,2$; $47,6$; $50,2$; $39,9$ mm Hg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2192—96. 1924. New York [N. Y.], Am. Teleph. and Telegraph. Co. u. Western Electr. Co.) JOSEPHY.

B. Anorganische Chemie.

G. Malquori, *Elektrolytische Darstellung von Ozon mittels Wechselstrom, der von Gleichstrom überlagert ist*. Vf. arbeitet teils mit einer Pt-Anode mit Innenkühlung, teils mit einer Pb-Anode, die mit PbO_2 überzogen ist. Die Verss. wurden ausgeführt mit H_2SO_4 von den DD. $1,04$, $1,35$ u. $1,40$, mit H_2SO_4 von der D. $1,35$

mit 10% Phosphorsäurezusatz, mit 25%ig. Phosphorsäure, mit einer Lsg. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, die 2 Mol. pro 1 enthielt, mit 2-n. NaOH-Lsg. u. mit einer gesätt. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. Am besten eignet sich zur Darst. von Ozon als Elektrolytlf. eine H_2SO_4 von der D. 1,1—1,4, Gleichstromdichte 90 Amp. pro qcm, Wechselstromdichte 3 Amp. Bei Gebrauch der mit PbO_2 überzogenen Pb-Anode muß mit mäßiger Gleichstrom- u. kleiner Wechselstromdichte gearbeitet werden, um günstige Ausbeuten zu erzielen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 102—6. 1924.) Go.

W. Manchot und A. Wirzmüller, *Über die Darstellung von Selenensäure*. JULIUS MEYER u. H. MOLDENHAUER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 116. 193; C. 1921. III. 927) empfehlen bei der Darst. von H_2SeO_4 aus H_2SeO_3 die Verwendung von Chlorsäure als Oxydant. Nach den Ermittlungen der Vff. ist es jedoch nicht möglich, auf diese Weise das Präparat frei von seleniger Säure zu erhalten. Dagegen gelingt es Vff., auf dem Wege der anod. Oxydation (GLAUSER, Chem.-Ztg. 1907. 630) bei Verwendung eines Diaphragmas u. Einhaltung passender Stromdichten (0,15 Amp./qcm), den gewünschten Zweck zu erreichen. Der Anodenraum befindet sich außen u. wird durch Einstellen in eine Kältemischung auf 17—22° gehalten. Er enthält die selenige Säure in ca. 70%ig. wss. Lsg. Das Anodenmaterial ist mit PbO_2 umkleidetes Pt-Blech. Die Kathodenfl. besteht aus 5-n. HNO_3 , die Kathode selbst aus Pt Blech. Diese Anordnung ermöglicht bei einem Stromaufwand von ca. 350% der Theorie die vollständige Oxydation der eingebrachten selenigen Säure. Das Prod. wird von Spuren von PbSeO_4 abfiltriert, durch Erhitzen auf 205° von der beigemischten HNO_3 befreit u. auf einen Gehalt von 90% eingengt. Bei Verwendung von Pb-Elektroden gelangt man zu einem Präparat gleicher Güte unter Verbesserung der Stromausbeute um ca. 7%, jedoch unter gleichzeitiger Schmälerung der Selenausbeute um 10—12% zugunsten einer reichlichen B. von Anodenschlamm. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 47—51. 1924. München, Techn. Hochsch.) GOLTERMANN.

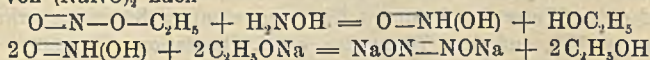
Joseph Simons, *Die Darstellung von Fluor*. Das geeignetste Verf. zur Darst. von Fluor in größeren Mengen ist die Elektrolyse von geschmolzenem $\text{KF}\cdot\text{HF}$, wie es von ARGO, MATHERS, HUMISTON u. ANDERSON (Trans. Amer. Electr. Soc. 35. 348; C. 1921. III. 89) beschrieben ist. Vf. verbessert das Verf. durch einige Änderungen an dem App., vgl. Zeichnung im Original. Da der Cu-Stab, der die Anode hielt, zers. wurde, Cu sich wahrscheinlich auf dem Siegellack verteilte u. dadurch diesen leitend machte, so daß Anode u. Diaphragma kurz geschlossen waren, wurde die Graphitanode in Porlandzement eingesiegelt. Die Technik des Regenerierens des Elektrolyten ist eingehend beschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2175—79. 1924.) JOSEPHY.

Joseph Simons, *Darstellung, Gefrierpunkt und Dampfdruck von Fluorwasserstoff*. (Vgl. vorst. Ref.) HF wurde aus wasserfreiem Kaliumfluorid dargestellt. Die Säure wird aus einem Kupfergefäß, dessen Deckel mit Klemmschrauben festgemacht ist, durch ein 1 m langes Cu-Rohr, das kurz vor seinem oberen Ende dicht mit Cu-Draht ausgefüllt ist, destilliert. Der Gefrierpunkt von HF wurde zu 190° absol. bestimmt. Die Dampfdrucke wurden vom F. 192° absol. bis zu 320° absol. u. einem Druck von 1827 mm Hg gemessen. (Die Angabe von 25 at ist ein Druckfehler.) (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2179—83. 1924.) JOSEPHY.

Joseph Simons und J. H. Hildebrand, *Dichte und Molekularkomplexität von gasförmigem Fluorwasserstoff*. Die Dampfdrucke von Fluorwasserstoff wurde nach der dynam. Methode bestimmt. O_2 -freier, trockner N_2 wurde durch wasserfreie fl. HF, dann durch Cu-Röhren, die trocknes NaF enthielten, welches HF absorbiert, geleitet. Aus dem Gewicht der durch ein bestimmtes Vol. N_2 zur Absorption gebrachten Säuremenge u. dem aus vorst. Ref. bekannten Dampfdrucken der Fl. kann nach den Gasgesetzen die D. u. das scheinbare Mol.-Gew. des Gases berechnet werden.

Wie bei THORPE u. HAMBLY (Journ. Chem. Soc. London 55. 163 [1889]) ergibt sich, daß HF weiter als bis zu H_2F_2 polymerisiert ist. Die Änderung des Mol.-Gew. mit der Temp. ist in Tabellen angegeben. Nimmt man an, daß der Dampf aus einem im Gleichgewicht befindlichen Gemisch von HF u. $(HF)_2$ besteht, so erhält man als Assoziationswärme von 1 Mol. HF 6670 cal, dieser Wert ist von derselben Größenordnung wie die Verdampfungswärmen ähnlicher Substanzen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2183—91. 1924. Berkeley [Cal.], Univ.) JOSEPHY.

Lauder W. Jones und Alfred W. Scott, *Hyponitrite*. Die Formel $O=N-NH(OH)$ stellt die untersalpetrige Säure als Hydroxamsäure, die Formel $HO-N=N-OH$ als Hydroximsäure der salpetrigen Säure dar. Diese Beziehungen führten Vf. zur Darst. von $(NaNO)_2$ nach



mit befriedigender Ausbeute. Ein Überschuß von Na-Äthylat wirkt günstig. Das Äthylnitrit muß langsam in das Rk.-Gemisch hineindestilliert werden. Mit $AgNO_3$ setzt sich $(NaNO)_2$ um, u. man stellt auf diese Weise am besten $(AgNO)_2$ dar. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2172—75. 1924. New Jersey u. Athens [Georgia], Princeton Univ.) JOSEPHY.

Lord Rayleigh, *Das Leuchten des Phosphors*. Zusammenfassender Vortrag über die Verss. des Vf. (Vgl. Proc. Royal Soc. London Serie A 106. 1; C. 1924. II. 1168). (Nature 114. 612—14. 1924.) BECKER.

Arthur Rosenheim, *Über innerkomplexe Borate*. (Berichtigung.) Zu seiner letzten Veröffentlichung (vgl. ROSENHEIM u. VERMEHREN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1337; C. 1924. II. 2015) teilt Vf. berichtend mit, daß ihm die zur Erklärung der opt. Isomerie der *Salicylsäureborate* ausreichende Spiranasymmetrie entgangen ist. Doch spricht diese neue Isomerie nicht gegen die Annahme eines dreiwertigen Bors in den innerkomplexen Boraten. Die Molekularasymmetrie wird hier im Tetraederschema durch drei Hauptvalenzen u. eine Nebervalenz hervorgerufen. Der Einwand gegen die Auffassung BOESEKENS von fünfwertigem Bor wird durch die festgestellte Spiranasymmetrie nicht entkräftigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1828. 1924.) HORST.

J. Frenkel, *Beitrag zur Theorie der Metalle*. (Vgl. Ztschr. f. Physik 25. 1; C. 1924. II. 912.) Vf. leitet aus Grundgesetzen der Wechselbeziehungen elektr. geladener Teilchen die Folgerung ab, daß bei der Vereinigung von Metallatomen zu fl. oder festem Metall ihre Valenzelektronen erheblich stärker gebunden werden u. rascher schwingen als in den vorher als Gasteilchen voneinander isolierten Einzelatomen. Die Bahnbewegung der Valenzelektronen wird aber bei der Kondensation aus rein geometr. Gründen (Aphelabstand der Bahnen \gg Gitterkonstante des Metalls) derart zerstört, daß sie trotz ihrer festeren Bindung sehr rasch von Atom zu Atom bzw. Ion übergehen anstatt individuelle Atome dauernd zu umkreisen. Vf. betrachtet diese „Wanderung“ der Valenzelektronen als eine Art von Selbstdiffusion und berechnet approximativ die Diffusionskonstante. Hieraus ergibt sich — analog der Einsteinschen Theorie der Brownschen Bewegung — die Beweglichkeit der Valenzelektronen und die Leitfähigkeit der Metalle. Die so abschätzbaren Werte stimmen der Größenordnung nach sowohl bzgl. der Temperatur-Abhängigkeit als auch dem Eigenwert nach mit den bei hohen Temp. beobachteten Werten überein; auch läßt sich die Wärmeleitfähigkeit formal berechnen u. sich mit dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz in Einklang bringen. Ferner bestimmt Vf. näherungsweise die Kohäsionskräfte und Kompressibilität der Metalle auf Grund der vereinfachenden Annahme, daß die sich rasch bewegenden Valenzelektronen wie ein kontinuierliches Fluidum wirken, innerhalb dessen die positiven Ionen (Atomrümpfe) schwimmen. Hieraus läßt sich eine Deutung der Krystallstruktur der

meisten Metalle und eine Berechnung ihrer Gitterenergien und Kompressibilitäten ableiten, ohne in erster Näherung andere als die Coulombschen Kräfte einzuführen. (Ztschr. f. Physik 29. 214—40. 1924. Leningrad.) FRANKENRURGER.

Paul Pascal, *Untersuchungen über die Metaphosphate*. II. (I. vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 33. 1611; C. 1924. I. 1339.) Kurz. Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. C. 1924. II. 604. Nachzutragen ist: 1. Die Umwandlung des NaH_2PO_4 ins *Madrell-Salz* dauert bei 252° ca. 300 Stdn., bei 355° ca. 2 Stdn. 2. Die *Kurrol-Salze* des Na sind zweckmäßig aus Natriummonoäthylphosphat herzustellen; die minimale Erhitzungstemp. ist 500° . Die Übergänge aus einem Kurrolschen Salz in ein anderes sind in der Na-Reihe u. in der K-Reihe umkehrbar, namentlich nach einem Zusatz von 1% Bleimetaphosphat. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35. 1119—30. 1924. Lille, Univ.) BIKERMAN.

Paul Pascal, *Untersuchungen über die Metaphosphate*. III. (II. vgl. vorst. Ref.) Kurz. Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences vgl. 1924. II. 1070. Nachzutragen ist: Da das *Na-Tetrametaphosphat* nur in engem Bereich von 607 — 640° stabil ist, muß das Abschrecken der auf diese Temp. gebrachten Substanz rasch durchgeführt werden, um die sehr rasch erfolgende Umwandlung ins Trimetaphosphat bei 607° zu vermeiden. Die Kryoskopie liefert für das *Na-Trimetaphosphat* das Mol.-Gew. von 95, für das Tetrametaphosphat ca. 90, für das *Hexametaphosphat* 255. Das reine Na-Hexametaphosphat wird beim Abschrecken des geschmolzenen Trimetaphosphates dargestellt, es schm. bei 640° , ist hygroskop. u. bildet l. Komplexe der Form $\text{M}_3\text{Fe}(\text{PO}_3)_6$ bzw. $\text{M}_1(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_3)_6$. Das K-Hexametaphosphat stellt man aus dem Na-Hexametaphosphat her durch Fällen mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ u. Zersetzen des Bleihexametaphosphates mit theoret. Menge K_2SO_4 ; das Filtrat von PbSO_4 wird mit A. gefällt. Die Lsgg. des K-Hexametaphosphates sind kaum viscoser, als W. Kryoskop. Messungen ergeben für das K-Hexametaphosphat das Mol.-Gew. 82—92. — Die im l. c. angegebenen Schema angeführten Salze erfüllen mit ihren Stabilitätsbereichen das gesamte Temperaturgebiet bis ca. 900° , so daß die Existenz noch anderer Polymetaphosphate sehr zweifelhaft erscheint. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 35 1131—41. 1924. Lille, Univ.) BIKERMAN.

B. Fricke, *Zähigkeit von Rubidiumhydroxydlösungen*. (Kurze Mitteilung.) Die Zähigkeit reiner $\text{Rb}(\text{OH})$ -Lsgg. werden bestimmt u. mit denen von H_2O verglichen. Die Viscosität der Lsgg. ist sehr gering — bei 1-n. $\text{Rb}(\text{OH})$ -Lsg. 1,102 auf H_2O bezogen —, was in guter Übereinstimmung mit der relativ geringen Hydratation des Rb-Ions steht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 419—20. 1924. Münster, Univ.) GOTTFRIED.

Hubert Thomas Stanley Britton, *Untersuchungen über die Chromate des Thoriums und der selteneren Erden*. Teil II. *Die Chromate von Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium*. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 1429; C. 1924. I. 1017.) Die *Chromate* von La, Pr, Nd u. Sa wurden dargestellt durch Lösen der Oxyde in möglichst wenig konz. H_2CrO_4 , Verdünnen mit W. u. Fällen mit $\frac{1}{10}$ -n. K_2CrO_4 . Die Salze entsprechen der Formel $\text{M}'''_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Das Sa-Salz ist etwas bas. (gef. Sa_2O_3 45,42 u. 44,70%, ber. 44,00%). Alle bilden hell- bis dunkelgelbe mkr. Nadeln u. scheinen isomorph zu sein. Die Löslichkeit in W. fällt in der Reihenfolge Sa, Nd, Pr, La; sie beträgt bei 25° 0,043, 0,027, 0,021, 0,020 g in 100 g W., bezogen auf wasserfreies Salz; sie fällt bei steigender Temp. La, Pr u. Sa zeigen Neigung zur B. von Doppelchromaten mit K. Die Doppelsalze des Pr u. Sa waren nicht frei von bas. Salz zu erhalten, bei Zugabe von $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ zu überschüssigem K-Chromat fiel mikrokrystallin., wahrscheinlich rhomb. $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{La}_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aus. Bei umgekehrtem Verf. bestand der Nd. aus einfachem u. Doppelsalz, entsprechend fiel aus Pr-Lsgg. n. Chromat, aus Nd-Lsgg. ein Gemisch

von n. u. bas. Salz, aus SnCl_2 nur bas. Chromat. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1875—80. 1924. South Kensington, Imp. Coll. of Sci. and Techn.) HERTER.

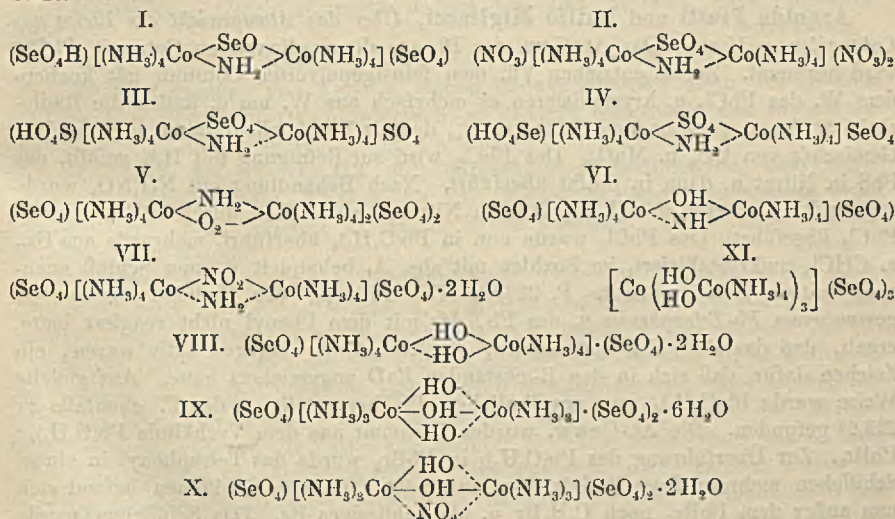
O. Hönigschmid, E. Zintl und F. González, *Über das Atomgewicht des Zirkoniums*. Vf. bestimmen neu das At.-Gew. des Zr aus den Verhältnissen $\text{ZrBr}_4/4\text{Ag}$ u. $\text{ZrBr}_4/4\text{AgBr}$ u. finden es zu 91,22. Das zur Darst. des ZrBr_4 verwendete ZrO_2 wurde röntgenspektrograph. auf einen Gehalt an Hf geprüft u. bei dem zur endgültigen Best. benutzten zu maximal 0,08% HfO_2 gefunden. Dieser Hf-Gehalt wurde bei dem Analysenergebnis berücksichtigt. Die Darst. des ZrBr_4 geschah durch Glühen eines Gemisches von ZrO_2 u. Zuckerkohle im brombeladenen N_2 -Strom (App. s. Original). Das ZrBr_4 , bei gewöhnlicher Temp. ein weißes Pulver, das an der Luft raucht, wurde im Vakuum in Glaskugeln hineinsublimiert, zugeschmolzen u. so gewogen. Die Herst. des ZrO_2 geschah über das K-Zr-Fluorid, Überführung in Zr-Oxychlorid mittels NH_3 u. Glühen des Oxychlorids, wodurch ZrO_2 entsteht. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 293—309. 1924. München, Akademie d. Wissenschaften.) GOTTFRIED.

W. Manchot, *Über das Dissoziationsgleichgewicht der Ferrostickoxydsalze*. Unter Zugrundelegung des früher (LIEBIGS Ann. 350. 368; C. 1907. I. 608) ermittelten Grenzwertes für die Stickoxydbindung wss. Ferrosalzlsgg. von 1 Mol NO pro Mol Ferrosalz läßt sich nach der Formel $K = P \cdot (22,4 - v)/v$ (P = Partialdruck des NO, v = Vol. des pro Mol Ferrosalz gebundenen NO) das Gleichgewicht der Rk.: Ferrosalz + NO \rightleftharpoons Ferrostickoxydsalz berechnen. Vf. mißt (über die App. vgl. LIEBIGS Ann. 372. 153; C. 1910. I. 1685) bei 0°, 13°, 25°, bei Drucken von 1 at abwärts u. erhält K-Werte von guter Konstanz u. ohne Gang. Die NO-Bindung verläuft exotherm. Aus dem Gleichgewicht ergibt sich eine Wärmetönung von 11,9 cal im Mittel, ein Wert, der übereinstimmt mit dem von GAY (Thèse, Paris, Fac. des sciences, 1895) auf direktem Wege ermittelten. Es ist somit der Beweis für die Richtigkeit der vorausgesetzten Formulierung des Gleichgewichts erbracht. Die Konz. des Ferrosalzes ist insofern von Einfluß, als dieses von einer unteren Grenze an aufwärts aussalzend auf das nur gel. NO wirkt. Ein Zusammenhang zwischen der elektrolyt. Dissoziation des Ferrosalzes u. dem Betrage der Stickoxydbindung besteht jedoch nicht. Die Wrkg. fortschreitender Verd. auf die NO-Bindung ist bereits zu Ende, (33,3 Liter/Mol) wenn das Eisensalz erst etwa zur Hälfte dissoziiert ist. (Vollständige Dissoziation bei 2500 Liter/Mol.) Es ist ferner anzunehmen, daß, wenngleich in der Lsg. die Existenz des Ions FeNO^+ nachzuweisen ist, die Addition des NO primär an undissoziierten Ferrosalzmol. erfolgt, denn Zusätze von Elektrolyten mit gleichem Anion u. Anwendung schwach dissozierender Lösungsm. verschieben das Gleichgewicht im Sinne vermehrter NO-Bindung. Mit steigender Temp. wird die Wrkg. des NO eine mehr oxydierende; z. B. findet bei 90° kaum mehr Addition, sondern nur noch Red. des NO statt. Vf. sieht, da sich die beiden Stadien eines solchen Oxydationsvorganges: 1. Bindung des Oxydants, 2. Red. desselben beliebig voneinander trennen lassen, in dieser Rk. ein Modell eines Oxydationsprozesses überhaupt im Sinne der von ihm früher (LIEBIGS Ann. 325. 102; C. 1903. I. 376) entwickelten Anschauungen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 22—36. 1924.) GOLTERMANN.

W. Manchot und E. Linckh, *Darstellung kristallisierter Ferrostickoxydsalze*. III. *Kristallisiertes Ferroselenatstickoxyd*. (II. vgl. LIEBIGS Ann. 372, 165; C. 1910. I. 1685, vgl. auch vorst. Ref.) Zur Darst. größerer Mengen empfehlen Vf. das folgende Verf. 5 g Ferroselenat, $\text{FeSeO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (aus in 20%ig. Selensäure gel. Eisenseife mit k. A. ausgefällt) werden unter Erwärmen in 5—10 ccm W. + einige Tropfen 60%ig. Selensäure gelöst. Die filtrierte u. noch w. Lsg. wird in einem besonderen Absorptionsapp. mit NO gesätt. u. nach sorgfältiger Kühlung mit Kochsalzkältemischung mit 100 ccm ebenso gekühltem u. mit NO gesätt. absol. A. unter

weiterem Sättigen mit NO (ca. 50 cm Überdruck) gemischt. Nach 24 Stdn. Stehen unter Kühlung pumpt man das über der Lsg. stehende NO möglichst rasch heraus, leitet H_2 ein, ersetzt die über dem Nd. stehende Lsg. durch gekühlten 96% ig. A. u. preßt auf Tonteller ab. Man erhält so etwa 3 g des braunschwarzen, kristallisierten *Ferroselenatstickoxyds* von der Formel $FeSeO_4 \cdot NO, 4H_2O$. Die Verb. löst sich in W. unter Verlust von NO. Aus der wss. Lsg. scheidet Aceton ein braunschwarzes Öl ab, das bald erstarrt. NaOH-Lsg. fällt flockigen braunschwarzen Nd., der in seinem Aussehen von Ferro- u. Ferrihydroxyd deutlich verschieden ist. Konz. H_2SO_4 u. konz. H_2SeO_4 geben rote, konz. HCl grüne, konz. H_3PO_4 tief braunrote Lsgg. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 140. 37—46. 1924. München, Techn. Hochsch.) Go.

Julius Meyer, Gerhard Dirska und Fritz Clemens, Zur Kenntnis komplexer Kobaltiselenate. Vff. stellen eine größere Menge von ein- u. mehrkernigen Kobaltkomplexsalzen her, in denen der Sulfatrest durch den Selenisäurerest ersetzt ist, um die Ähnlichkeit oder Verschiedenheit zwischen H_2SO_4 u. H_2SeO_4 zu prüfen. In den von den Vff. hergestellten Salzen tritt der Selenisäurerest einerseits als dissoziierbares Anion, andererseits innerhalb des Komplexes nichtionogen gebunden auf. Die Möglichkeit u. die Neigung der beiden Säuren zur Brückenbildung zwischen zwei oder mehr Metallatomen wird untersucht; Vff. stellen zwei zweikernige Salze her, in denen der Selenatrest als Brücke zwei Kobaltatome zusammenhält. Alle Selenate zeigen mit den entsprechenden Sulfaten die beste Übereinstimmung. Der H_2SO_4 -Rest kann in den komplexen Kobaltsulfaten ohne merkliche Änderung des Charakters der Salze durch H_2SeO_4 ersetzt werden. Hergestellt wurden folgende Salze.



Hexamminkobaltiselenatpersulfat, $[(NH_3)_6Co]_2(SeO_4)_2 \cdot (S_2O_8)$, gelbe Blättchen; *saures Diaquodipyridindiamminkobaltiselenat*, $[(H_2O)_2Py_2(NH_3)_2Co](SeO_4)SeO_4H$, braunrote Krystalle; *Nitratopentamminkobaltiselenat*, $[(NO_3)Co(NH_3)_5]SeO_4$, rosafarbene Nadeln; *Isorhodanatopentamminkobaltiselenat*, $[(NCS)(NH_3)_5Co]SeO_4 \cdot 2H_2O$, glimmerartige, gelbbraune, glänzende Blättchen; *Carbonatopentamminkobaltiselenat*, $[(CO_3)(NH_3)_5]SeO_4$, dunkelviolettrote, perlmutterglänzende Schuppen; *saures Oxalatopentamminkobaltiselenat*, $[(NH_3)_5CoC_2O_4]SeO_4 \cdot H_2O$, ziegelrotes Krystallpulver; *normales Oxalatopentamminkobaltiselenat*, $[(NH_3)_5CoC_2O_4]_2(SeO_4) \cdot 3H_2O$, rosa-rot; *Hydroxoäquartetramminkobaltiselenat*, $[(OH)(H_2O)Co(NH_3)_4]SeO_4$, violette Schuppen; *Chloroäquartetramminkobaltiselenat*, $[Cl(H_2O)Co(NH_3)_4]SeO_4$, violett; *Aquobromotetrammin-*

kobaltiselenat, $[\text{Br}(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{SeO}_4$, violettes Pulver; *Chlorodiaquodiamminkobaltiselenat*, $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_2]\text{SeO}_4$, violette Blättchen; *Dichlorodiaquodiamminkobaltihydroselenat*, $[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O}, \text{Co}(\text{NH}_3)_2)\text{SeO}_4\text{H}]$, glänzende, blaugüne Krystalle; *Oxalato-tetramminkobaltiselenat*, $[(\text{NH}_3)_4\text{CoC}_2\text{O}_4]\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, earmoisinrot; *Oxalodiäthylendiamminkobaltiselenat*, $[\text{en}_2\text{CoC}_2\text{O}_4]\text{SeO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dunkelrot; *Diisorhodanatodiäthylendiamminkobaltiselenat*, $[\text{en}_2\text{Co}(\text{CNS})_2]\text{SeO}_4\text{H}$, rubinrot; *Diamminobisdimethylglyoximinkobaltiselenat*, $[(\text{NH}_3)_2\text{Co}(\text{OH})_2] \cdot \text{SeO}_4$, glänzende, gelbe Nadeln; *Hexamminetetranitro- μ -selenatodikobalt*, $[(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_2)_4\text{Co} \cdot \text{OSeO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bräunlichgelb; *Dekaminperoxodikobaltiselenat*, $(\text{SeO}_4) \cdot [(\text{NH}_3)_5\text{Co} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5] \cdot (\text{SeO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, braunschwarze, säulenförmige Krystalle; *saures Dekaminperoxodikobaltiselenat*, $(\text{HO}_2\text{Se})_2 \cdot [(\text{NH}_3)_5\text{CO} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{SeO}_4\text{H})_2$, rot; *Dekaminperoxodikobaltiselenat*, $(\text{SeO}_4)_2 \cdot [(\text{NH}_3)_5\text{Co} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{SeO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, grün; *Dekamin- μ -aminodikobaltiselenat*, $(\text{SeO}_4)[(\text{NH}_3)_5\text{Co} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5](\text{SeO}_4)_2$, rote Nadeln; *Chloroaoctammin- μ -aminodikobaltiselenat*, $(\text{SeO}_4)[\text{Ce}(\text{NH}_3)_4\text{Co} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{SeO}_4)$, violett; *saures Octammin- μ -aminoselenatodikobaltiselenat* (I.), violette Blättchen; *Octammin- μ -aminoselenatodikobaltinitrat* (II.), violettrote Blättchen; *saures Octammin- μ -aminoselenatodikobaltisulfat* (III.), violett; *saures Octammin- μ -aminosulfatodikobaltiselenat* (IV.); *Octammin- μ -aminoperoxodikobaltiselenat* (V.), grün; *Octammin- μ -amino-ol-dikobaltiselenat* (VI.), rot; *Octammin- μ -aminonitrodikobaltiselenat* (VII.), orangegelb; *Octammin-di-ol-dikobaltiselenat* (VIII.), violett; *Hexammintrioldikobaltiselenat* (IX.), rot; *Hexammin- μ -nitrodioldikobaltiselenat* (X.), orangefarbig; *Dodekamminhexoltetrakobaltiselenat* (XI.), dunkelbraunviolette Blättchen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 333—86. 1924. Breslau, Univ.)

GOTTFRIED.

Arnoldo Piutti und Duilio Migliacci, Über das Atomgewicht des Bleies aus Cotunnit vom Vesuv. Das At.-Gew. des Pb aus dem radioaktiven Cotunnit (PbCl_2) wird bestimmt. Zuerst entziehen Vff. dem feinstgepulverten Cotunnit mit kochendem W. das PbCl_2 u. krystallisieren es mehrfach aus W. um u. finden die Radioaktivität des so gewonnenen Salzes zu $\frac{1}{10}$ des als Vergleichspräparat angewandten Gemisches von UO_2 u. MnO_2 . Das PbCl_2 wird zur Reinigung mit H_2S gefällt, das PbS in Nitrat u. dann in Sulfat überführt. Nach Behandlung mit NH_4NO_3 wurde das Sulfat wiederum mit H_2S gefällt, in Nitrat u. schließlich durch HCl wieder in PbCl_2 überführt. Das PbCl_2 wurde nun in $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ überführt, mehrmals aus Bzl. u. CHCl_3 umkrystallisiert, im Soxhlet mit abs. A. behandelt u. zum Schluß nochmals mittels Bzl. gereinigt. F. 223,6°. Die Prüfung der Radioaktivität des so gewonnenen *Pb-Tetraphenils* u. des Pb, das mit dem Phenyl nicht reagiert hatte, ergab, daß das $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ fast inaktiv, die Rückstände dagegen aktiv waren, ein Zeichen dafür, daß sich in den Rückständen RaD angereichert hatte. Auf gleiche Weise wurde $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ aus gewöhnlichem Pb hergestellt u. der F. ebenfalls zu 223,6° gefunden. Die At.-Gew. wurden bestimmt aus dem Verhältnis $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 : \text{PbBr}_2$. Zur Überführung des $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ in PbBr_2 wurde das Tetraphenyl in einem Schiffchen mehrere Tage Br-Dämpfen ausgesetzt. In dem Schiffchen befand sich nun außer dem PbBr_2 noch $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ u. überschüssiges Br. Das Schiffchen wurde in einen Exsiccator über NaOH u. konz. H_2SO_4 gebracht u. dort etwa eine Woche, zuletzt im Vakuum, gelassen, dann im Trockenschrank langsam bis 260° einige Stdn. erhitzt. Nach nochmaligem Trocknen über P_2O_5 wurde das PbBr_2 zur Analyse gewogen. Vff. fanden für das At.-Gew. des gewöhnlichen Pb 207,192 u. für Pb aus Cotunnit 207,050. (Gazz. chim. ital. 54. 605—10. 1924. Neapel, Univ.)

GOTTFRIED.

A. Thiel und L. Stoll, Über Bleinitrit. Vff. untersuchen die Einw. von Pb auf Bleinitrat u. die dabei auftretenden Gleichgewichte. Die Versuchsanordnung war so, daß grobes Pb-Pulver bei 25° mit Bleinitratlsgg. verschiedener Konz. in zugeschmolzenen Gefäßen geschüttelt wurde. Die Lsg. färbt sich bald gelb u. es

schied sich ein weißlichgelber Bodenkörper ab, in dem sich Bleinitrat, Bleinitrit u. Bleihydroxyd nachweisen ließen, d. h. vermutlich ein Gemisch von bas. Bleinitrat u. bas. Bleinitrit. Da sich ein Einfluß der Zus. der nichtmetall. Bodenkörper auf das schließlich sich einstellende Gleichgewicht von Nitrat zu Nitrit in der Lsg. nicht feststellen ließ, nehmen Vf. an, daß es sich um Salzmischungen handelt, deren Bruttozus. durch das Mischungsverhältnis NO_3' u. NO_2' in der Lsg. bedingt wird, selbst aber ohne Einfluß auf die Zus. der Lsg. ist. Die Zus. der Lsg. scheint allein auf einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Pb , NO_3' u. NO_2' zu beruhen. Vf. untersuchen daher nur die Konz. in der Lsg. In allen Versuchsreihen zeigt sich, daß sowohl das metall. zugesetzte Pb als auch der Pb -Gehalt der Ausgangslsg. zu einem großen Teil in den nichtmetall. Bodenkörper übergeht. Mit sinkender Konz. der Ausgangslsg. wird der Nd. immer nitritreicher. Das Konz.-Verhältnis von NO_2/NO_3 in der Gleichgewichtslsg. ist annähernd 2 : 3. Verss., die entsprechenden Gleichgewichte bei höherer Temp. zu erhalten, scheiterten an dem Druck des sich entwickelnden NO , doch läßt sich soviel sagen, daß die Red. des Bleinitrats bei höherer Temp. weiter geht. Zusatz einer schwachen Säure scheint (bei 25°) im wesentlichen ähnlich zu wirken wie höhere Temp.

Vf. haben ferner festgestellt, daß sich feine Bleinitritlsgg. schon für sich allein, rascher beim Schütteln mit Pb , unter B. von Nitrat teilweise umwandeln. Ob sich dieselben Gleichgewichte bilden wie bei der ersten Rk. ist nicht ermittelt worden. — Nitratfreie Lsgg. von Bleinitrit erhielten Vf., wenn man sich auf Konz. unterhalb 0,3 m beschränkt, als sie äquivalente Mengen von festem Bleibromid u. festem AgNO_3 mit relativ geringen Mengen W . bis zur völligen Umsetzung bei Zimmertemp. schüttelten. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 317—23. 1924. Marburg, Univ.)

GOTTFRIED.

G. R. Levi und A. Quilico, *Über die Nichtexistenz des Silbersuboxyds*. Vf. haben die Photogramme von Ag_2O u. seinen Reduktionsprodd nach der Methode von DEBYE u. SCHERRER-HULL untersucht u. dadurch festgestellt, daß sowohl das von GLASER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 36. 9 [1903]), als auch das von GUNZ (C. r. d. l'Acad. des sciences 112. 861) dargestellte Reduktionsprod. kein Ag_2O , sondern ein Gemisch aus Ag_2O u. Ag ist. Ag_2O_2 ist dagegen eine chem. wohl definierte Verb. von geringem krystallin. Symmetriegrade. (Gazz. chim. ital. 54. 598—604. 1924. Mailand.)

DEHN.

Fritz Paneth und Eugen Rabinowitsch, *Über die Gewinnung des Zinnwasserstoffs durch kathodische Reduktion*. Zinnwasserstoff durch kathod. Red. darzustellen, gelang nicht nur an Pb -Kathoden (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 29. 97; C. 1923. III. 605), sondern nach den neueren Unterss. der Vf. auch an Sn -Kathoden. Die Ausbeute ist hierbei ebenfalls recht gering u. abhängig von einer kleinen Sn -Konz. der Lsg. Durch Zusatz von Gelatine zum Elektrolyten konnte die Ausbeute erhöht werden, während die Variierung anderer Einflüsse ohne Zusatz des Kolloids keine Verbesserung der Ausbeute zeigte. Bei Anwendung von Dextrin wurde die Ausbeute um das 10—30-fache gesteigert u. nach einiger Zeit („Einlaufzeit“) trat Konstanz ein, was für die systemat. Unters. der anderen Bedingungen der Elektrolyse von großer Bedeutung war. In Anwesenheit von Dextrin wächst die Ausbeute mit der Stromstärke etwa um das doppelte. Im Bereich von 0,5—7,5 Amp. pro qcm ist sie von der Stromdichte unabhängig. Erhöhung des Zinngehalts in der Lsg. ist für die Ausbeute vernichtend. Die Temp. hat nur einen geringen Einfluß. Die B. von SnH_4 geht an allen unangreifbaren oder schwer angreifbaren Kathoden vor sich (Sn , Pb , Cd , Pt), aber nicht an solchen, die sich während des Stromdurchgangs rasch auflösen (Zn) oder deren Oberfläche ständig erneuert wird (Hg). Der Mechanismus der kathod. Red. wird von den Vf. als durch die „Wasserstoffüberspannung“ bestimmt angesehen. Der Zusatz der Kolloide wirkt

in starkem Maße erhöhend u. stabilisierend auf die Überspannung. Die Unabhängigkeit der Elektrolyse von der Stromdichte ist nach Ansicht der Vff. darin begründet, daß die angewendeten Stromdichten im Vergleich zu den bei Überspannungsmessungen gebrauchten sehr hoch sind, u. bei der SnH_4 -Elektrolyse immer ein Stromdichtegebiet vorliegt, in welchem die Überspannung von der Stromdichte nicht mehr abhängig ist. Überspannungserscheinungen treten nicht nur bei der H_2 -Entw. sondern auch bei der elektrolyt. Metallabscheidung auf. Durch den Zusatz von Kolloiden werden diese sonst geringen Metallüberspannungen stark erhöht, so daß für die B. des SnH_4 u. die Höhe der Ausbeute sowohl die Konz. des „Überspannungswasserstoffs“, wie die des „Überspannungsmetalls“ maßgebend sein werden. Die Konz. des gebildeten SnH_4 im kathod. mitentwickelten H_2 beträgt etwa 1 : 10000, was dem Verhältnis der Sn-Ionenkonz. zu der $[\text{H}^-]$ in der Lsg. entspricht. — Vff. beschreiben eine im Bild wiedergegebene Versuchsanordnung (Glockenanordnung), welche die Darst. des SnH_4 für Zwecke der Vorlesung ermöglicht. Nach einer Einlaufzeit von $\frac{1}{2}$ Stde. beträgt die Ausbeute 2—3 mg pro Stde., auf welcher Höhe sie 6—8 Stdn. konstant gehalten werden kann. Nach Ansicht der Vff. kann das als SnH_4 beschriebene Gas, das VAUBEL (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 515; C. 1924. J. 1905) in großen Mengen durch Lösen von Sn in HCl erhalten haben will, unmöglich reiner SnH_4 sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1877—90. 1924.)

HORST.

Fritz Paneth, Wilhelm Haken und Engen Rabinowitsch, *Über die Reindarstellung und Eigenschaften des Zinnwasserstoffs*. (Vgl. vorst. Ref.) Zur Reindarst. von SnH_4 wird von den Vff. eine 8-Zellenapparatur beschrieben, deren Einzelheiten aus der übersichtlichen Skizze im Original ohne weiteres zu entnehmen sind. Anoden u. Kathoden bestehen aus Pb. Ein Glockensystem dient zur Ableitung des SnH_4 -haltigen H_2 . Die Gase werden durch alkal. Bleiacetatlg. geleitet, durch Ausfrieren getrocknet u. durch fl. Luft kondensiert, wobei auf peinlichen Ausschluß von Luft geachtet werden muß. Innerhalb einer Stde. werden mit dem App. bei 15 Amp. Stromstärke 50 l H_2 , die 12 cem kondensierbare Gase enthalten, gewonnen. Nach dem Waschen u. Kondensieren konnte der Prozentgehalt an SnH_4 auf 88—92% gesteigert werden. In 8 Stdn. werden etwa 13 cem 90%ig. Gas erhalten. Die vollständige Reinigung des SnH_4 geschah durch sorgfältige fraktionierte Dest. u. Kondensation. Die Reinheit ist dann gewährleistet, wenn nach Zers. des Gases reiner H_2 u. keine durch fl. Luft kondensierbare Gase entstehen.

Die stöchiometr. Zus. wurde auf Grund zahlreicher Analysen zu SnH_4 bewiesen. Höhere Hydride, die wegen ihrer schwereren Flüchtigkeit in den untersuchten Fraktionen nicht vorhanden sein konnten, dürften möglicherweise nebenher entstanden sein. In einer Tabelle sind die Sättigungsdrucke des SnH_4 bei Temp. von -148 bis -49° angegeben. Der Kp. wurde zu -52° ermittelt (221° absol.). Der F. liegt bei -150° (123° absol.). Beimengungen von 2% (98%ig. Fraktion) verursachen bereits eine Erniedrigung des F. um 10° . Die Färbung, die SnH_4 der Wasserstofflampe erteilt, ist charakteristisch. Bei einer Konz. von 0,002% erscheint ein rötlicher Kegel in der Mitte, der bei höherer Konz. leuchtend gelb wird, während der obere Flammteil blau gefärbt wird. Sehr hohe Konz. lassen die Flamme himmelblau erscheinen, mit einem rotumsäumten Kegel in der Mitte. Die Zinnspiegel sind bei gewöhnlicher Zers. hellgrau, bei langsamer, gleichmäßiger Zers. u. tiefer Temp. metall.-silberglänzend. In der Marshschen Röhre scheidet sich Sn meist vor oder in der Flamme ab als schwarzgrauer nichtflüchtiger Spiegel. Die Spiegel hinter der Flamme stammen von einer Schwefelverb. — SnH_4 ist sehr beständig u. zers. sich in reinen Glasgefäßen erst nach einigen Tagen, beim Erhitzen auf 145 — 150° jedoch sofort. Rauhe Oberflächen bewirken

katallyt. eine rasch verlaufende u. vollständige Zers. Gegen chem. Agenzien ist SnH_4 sehr beständig, wie z. B. gegen mäßig starke (15%ig.) Laugen, verd. H_2SO_4 , verd. u. konz. HNO_3 , sowie die meisten Metallsalze wie Na_2CO_3 , CuSO_4 , Pb-Acetat , FeCl_3 . Dagegen wird SnH_4 fast vollständig absorbiert von sehr starken Laugen, konz. H_2SO_4 , von Lsgg. des AgNO_3 u. HgCl_2 . Feste Alkalien halten SnH_4 gänzlich zurück analog dem SbH_3 . Die geolog. Frage, ob SnH_4 als flüchtigste Sn-Verb. zur Erklärung der pneumatolyt. B. von Zinnsteingängen herangezogen werden kann, wird von den Vf. vorläufig verneint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1891—1903. 1924. Berlin, Univ.)

HORST.

F. de Carli, *Über die Reduzierbarkeit einiger Metallhalogenide mittels Wasserstoff*. Untersucht wurden SnCl_4 , SnBr_4 , SnJ_4 , SnCl_2 , CuCl_2 , CuBr_2 , Cu_2Cl_2 , Cu_2Br_2 , Cu_2J_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbJ_2 , CoCl_2 u. CoBr_2 . Die Verss. wurden in einem Porzellanrohr ausgeführt, das in einem elektr. Ofen geheizt wurde. Der entstehende Halogenwasserstoff wurde in 1%ig. NaOH-Lsg. aufgefangen u. nach Neutralisierung mit $\frac{1}{10}$ -n. $\text{AgNO}_3\text{-Lsg.}$ titriert. Aus der so gefundenen Menge Halogenwasserstoff wurde die prozentuale Zers. des Ausgangsmaterials berechnet. — Auf diese Weise ließen sich die Red. der Bromide u. Chloride auch bei höheren Temp. bestimmen, während bei den Jodiden die Resultate zu niedrig ausfallen, da der entstehende HJ sich bei höheren Temp. zersetzt. Vf. kommt auf Grund seiner Verss. zu folgendem Ergebnis: Von den drei Halogenen ist das Jod am wenigsten, das Chlor am stärksten gebunden; demgemäß werden Chloride am wenigsten, Jodide am stärksten reduziert. Die Reduzierbarkeit der Bromide liegt zwischen der der beiden anderen Halogene. Außerdem beobachtet Vf., daß die Tendenz Halogen abzutrennen, bei Elementen mit verschiedener Valenz wächst mit dem Wachsen der Valenz. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 94—97. 1924.)

GOTTFRIED.

Lothar Wöhler, Ph. Balz und L. Metz, *Die Oxyde des Rutheniums*. (Vgl. KRAUSS u. KÜCKENTHAL, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 62; C. 1924. II. 1073.) Vf. wollen zur Aufklärung der zahlreichen in der Literatur beschriebenen u. zum Teil als solche nicht beständigen Oxydationsstufen des Ru beitragen. Daß trotz vieler sich widersprechender Veröffentlichungen immer wieder gewisse zweifelhafte Oxyde bestätigt werden, wird auf die irrige Analysenmethode der indirekten Sauerstoffbest. durch Differenz u. auf die Art ihrer Berechnung zurückgeführt. Edeloxyde, die als hydratisierte Gele meist Verunreinigungen adsorbiert enthalten, kleine Wasserreste beim Erhitzen festhalten u. zum Teil beim Glühen O_2 verlieren, aber auch aufnehmen können, dürfen nicht so bestimmt werden, daß der Wassergehalt der Oxyde u. das reduzierte Metall direkt ermittelt werden. Man darf den Sauerstoff nur auf reines wasserfreies Oxyd beziehen, das W. jedoch zur Beurteilung des Hydratationsgrades auf die angewandte Substanz. In Berichtigung der bisherigen Angaben über die B. von sogenanntem „Pentoxyd“, $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, haben Vf. festgestellt, daß die freiwillige Zers. von *Ruthenium-8-oxyd* in wss. Lsg. besonders im Hg-Licht nur zu *4-Oxydhydrat* führt. Ebenso führt die Red. von gel. *Ruthenium-8-oxyd* u. *Kaliumruthenat* durch A. zu *4-Oxydhydrat*, das durch eine explosible organ. Ru-Verb. verunreinigt ist. Zu dieser Oxydationsstufe führt auch die Autoxydation niederer Oxydhydrate. *Kaliumruthenat* wird durch HNO_3 u. auch CO_2 zu *4-Oxydhydrat* zers. Durch 6%ig. H_2O_2 erhält man aus RuO_4 u. aus dem *3-Oxydhydrat* das *4-Oxydhydrat*, das durch Glühen in RuO_2 übergeführt wird. Zur Darst. von wasserfreiem RuO_2 erhitzt man wasserfreies RuCl_3 im Sauerstoffstrom auf 600—700°. Aus komplexem RuCl_3 u. Alkali in wss. Lsg. entsteht das *3-Oxydhydrat*, wenn man die Oxydation vermeidet. Beim Glühen zerfällt es in RuO_2 u. Metall. Wasserfreies Ru_2O_3 ist daher nicht beständig. Das *2-Oxydhydrat* ist trotz peinlicher Fernhaltung der Luft noch nicht rein aus dem *3-Chlorid* durch Red.

gewonnen worden; doch deuten die Ergebnisse der Unterss. in Übereinstimmung mit den früheren Angaben von REMY (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 126. 185; C. 1923. I. 1265) auf die Existenz dieses Hydrats. Wasserfreies RuO ist nicht beständig, da wasserfreies RuO₂ durch H ohne Zwischenstufe direkt zum Metall reduziert wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 205—19. 1924. Darmstadt, Techn. Hochsch.)

HORST.

Norman Frederick Budgen, *Das ternäre System Aluminium-Cadmium-Zink*. Vf. bestimmt die Liquidusfläche des ternären Systems, das Gebiet des fl. Feldes, welches 2 nicht mischbare Phasen enthält, die krit. Temp. u. krit. Konz. desselben, die Bedingungen, unter welchen sich die Komponenten der ternären Legierungen unterhalb der Liquidusfläche abscheiden bis zu Temp., wo keinerlei meßbare Umwandlungen mehr stattfinden, sowie den Einfluß den eines der Metalle auf die Mischbarkeit der beiden anderen ausübt, u. die Mikrostruktur der Legierungen. Die Ergebnisse sind ausführlich in Zustandsdiagrammen (Figur im Original) u. Kurven sowie in Mikrophotographien wiedergegeben. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1642—60. 1924. Birmingham, Univ.)

BECKER.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

G. Canneri und V. Pestelli, *Die Synthese des Carnotits*. Zur Aufklärung der Struktur, der Entstehungsbedingungen u. der Krystallform stellen Vf. den Carnotit synthet. her. Zu diesem Zweck schmelzen sie in einem elektr. Ofen K-Metavanadat u. geben zu der Schmelze in kleinen Portionen Ammoniumpyrouranat. Das Uranat zersetzt sich langsam u. geht in Lsg. — K-Vanadat war immer im Überschuß vorhanden. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit heißem W. behandelt, um das überschüssige Vanadat zu entfernen. Der Rückstand, cederngelbe glänzende Schüppchen, wurde zur Entfernung der letzten Spuren Vanadat mit verd. k. HNO₃ behandelt, abgesaugt, gewaschen u. getrocknet. Mkr. sind schöne, fluoreszierende, quadrat. Tafeln mit Auslöschung des polarisierten Lichtes nach der Diagonale zu erkennen. Ebenso wurde das Na-Salz hergestellt. Die Analysen ergaben Werte, die auf die Formel K(UO₂)(VO₄) bzw. Na(UO₂)(VO₄) stimmen. — Die Trennung des V vom U geschah mittels Cupferron. Auf Grund der Analogie mit den Uranylphosphaten u. auf Grund der Tatsache, daß Carnotit mit konz. HNO₃ keine Farbänderung zeigt, was Vanadate sonst tun, nehmen Vf. an, daß im Carnotit das V als Zentralatom auftritt. Sie nehmen daher folgende Strukturformel für den Carnotit an $\left[\text{V} \begin{array}{c} \text{UO}_2 \\ \text{O}_3 \end{array} \right] \text{H}$. Vf. geben also der zugrunde liegenden Säure den Charakter einer Heteropolysäure, analog den Heteropolysäuren ROSENHAINS, die den Phosphor-Uran-Verbb. zu Grunde liegen u. in denen er den P als Zentralatom annimmt. (Gazz. chim. ital. 54. 641—46. 1924. Florenz.)

GOTTFRIED.

O. Mügge, *Chemische Zusammensetzung und Dichte der Columbite und Tantalite*. Es werden bei den Analysen der Columbite u. Tantalite sowohl der Gehalt an FeO + MnO, wie auch der an Nb₂O₅ + Ta₂O₅ auf 100 umgerechnet u. in einem Diagramm aufgezeichnet. Die übrigen Komponenten sind nicht berücksichtigt. Es verteilen sich dann die Analysenpunkte ziemlich gleichmäßig über das ganze Feld. Da die Entstehung der Mineralien überall eine ähnliche ist, kann auf eine unbeschränkte Mischbarkeit der vier möglichen Komponenten (FeNb₂O₆, MnNb₂O₆, FeTa₂O₆, MnTa₂O₆) geschlossen werden. In der D. läßt sich keine Einheitlichkeit feststellen, da selbst kleinere Stücke nach dem Zerschlagen in ihren einzelnen Teilen ganz verschiedene DD. besitzen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 417 bis 419. Göttingen.)

ENSLIN.

Mario Ferrari, *Noch einmal über den Datolith vom Monte Campotrera (Reggio*

Emilia). Vf. berichtet über neue Messungen an Datolith u. erweitert damit seine früheren (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. I. 439; C. 1924. II. 1678) Untersuchungsergebnisse. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 120—23. 1924.)

GOTTFRIED.

L. Tokody, *Neue Beiträge zur Kenntnis des Eisenglanzes von Dognácska*. Es wird der Bau der Krystalle, sowie die an denselben auftretenden Krystallflächen beschrieben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 321—31. Budapest.) ENSZLIN.

F. Heritsch und **F. Lieb**, *Ein mineralreicher Marmor im Stubalpengebiete*. Es sind mehrere Analysen angegeben, aus denen auf die Mineralzus. der Marmore geschlossen wird. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 334—39.) ENSZLIN

F. Henrich, **H. Laubmann** und **Prell**, *Über eine indiumhaltige Zinkblende aus dem Oberpfälzer Walde (Bayern)*. Vf. berichten über die Analyse einer pneumatolytisch-pegmatitischen Zinkblende mit schätzungsweise weniger als 1% In. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 877—78. 1924.) JUNG.

P. Sève, *Beitrag zur Kenntnis der optischen Eigenschaften des Kieselzinkerzes*. Das *Kieselzinkerz* (*Calamin*) ist für die Wellenlänge $3270 \pm 10 \text{ \AA}$ einachsigt. Die Doppelbrechung des längs der ersten Mittellinie fortplantenden Lichtes besitzt ein Maximum bei $5200 \pm 50 \text{ \AA}$. Es wird der Zusammenhang zwischen diesen Erscheinungen dargelegt u. auf die Anwendungsmöglichkeiten des Calamins in der prakt. Optik hingewiesen. (Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 249—56. 1924. Marseille, Fac. d. sciences.)

BIKERMAN.

C. W. Carstens, *Über thermische Metamorphose im Topfstein*. Elektr. Kochplatten aus Topfstein zeigen an den therm. stark beanspruchten Stellen Risse u. Sprünge. Es hat sich der im ursprünglichen Material vorhandene Dolomit weitgehend im Calcit u. MgO vermischt mit Fe_2O_3 umgewandelt. Im Ausgangsmaterial treten als Mineralien Talk, Chlorit, Dolomit u. in geringem Maße Biotit auf, während die umgewandelte Schicht zur Hälfte aus Biotit, entstanden aus Chlorit, dann aus unverändertem Talk u. zerstörtem Dolomit zusammengesetzt ist. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 331—34. Trondhjem.)

ENSZLIN.

A. Geller, *Salztektonik und Salzmetamorphose*. Es wurde die Veränderung der Fließkurven von Steinsalz, Sylvit, Karnallit u. Bischofit bei verschiedenen Drucken u. Temp. bestimmt. Das Fließen beruht nicht auf einem teilweisen Schmelzen, weil sich sonst die Doppelsalze wenigstens teilweise zersetzen müßten, was nie eingetreten ist, sondern auf einem Gleiten nach bevorzugten Flächen. Die Fließdruckkurve des blauen Steinsalzes liegt bei geringeren Drucken als die des klaren. Beim Fließen entfärbt sich dasselbe allmählich u. besitzt nachher den Fließdruck des klaren. Es wird die Abhängigkeit des F. vom Druck für Glaubersalz, Kainit, Bischofit u. Carnallit graph. aufgezeichnet. Im Anschluß daran finden sich Überlegungen über die Umwandlung der Salzlagerstätten. (Kali 18. 297—301. 1924. Braunschweig.)

ENSZLIN.

Maria Trost, *Die Eruptivgesteine der Insel Patmos*. Es handelt sich um wahrscheinlich tertiäre Eruptivgesteine, bei denen Liparite, Trachyte, deren Tuffe u. Breccien vorherrschen. Es treten jedoch auch Anamesite, Andesite u. Phonolithe auf. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 622—29. Münster, Univ.) ENSZLIN.

E. Deger und **W. Meigen**, *Chemische Untersuchungen phonolithischer und tinguaitischer Gesteine aus dem Kaiserstuhl*. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 609 bis 614.)

ENSZLIN.

Wilhelm Anderson, *Über die Existenzmöglichkeit von kosmischem Staube in der Sonnenkorona*. Vf. zeigt, daß in größerer Nähe als ein Sonnenradius von der Photosphäre keine Partikelchen aus festen Stoffen (Kohlenstoff, feuerfeste Oxyde) bestehen können, da sie zu rasch verdampfen würden, u. die verdampften Partikelchen nicht schnell genug durch neue ersetzt werden können. Dies bezieht sich jedoch

nur auf Teilchen von der Größenordnung von 1μ . Dagegen könnten größere Meteorsteine in der Korona eine Zeitlang um die Sonne rotieren, bis sie verdampft wären, vorausgesetzt, daß sie immer nur nachgeliefert würden. Doch müßte in diesem Fall die Dampfentwicklung in der Korona spektroskop. nachweisbar sein. Daher zieht der Vf. den Schluß, daß das kontinuierliche Spektrum der inneren Korona keinen festen u. fl. Körpern zugeschrieben werden kann. (Ztschr. f. Physik 28. 299—324. 1924. Dorpat.)

BECKER.

D. Organische Chemie.

Wallace H. Carothers, *Die Doppelbindung*. Vf. geht aus von der Lewisschen Theorie über die Struktur des Atoms. Er nimmt an, daß in Verbb., die eine Doppelbindung enthalten, dynam. Gleichgewicht zwischen einer inaktiven u. einer aktiven Form vorliegt. Bei der ersteren besteht die Doppelbindung aus 2 typ. nichtpolaren Bindungen, während bei letzterer Dissoziation der einen Bindung eingetreten ist, so daß eines der beiden Atome nur 6 Elektronen in der Außenschale aufweist. Die aktive Form ist immer nur in kleiner mit den äußeren Bedingungen wechselnder Menge vorhanden. Bei der Dissoziation behält das Atom mit der größten wirksamen Kernladung das überschießende Elektron. Diese Vorstellungen werden mit einigen anderen Annahmen (es sind 6 Postulate aufgeführt) der Oktetttheorie zur Erklärung der Eigenschaften der Doppelbindung verwendet. Im einzelnen geht Vf. ein auf einfache, selektive u. 1,4-Addition, Veresterung, beleuchtet krit. die Polarität der Doppelbindungen, der er nur sekundäre Wichtigkeit beilegt, u. behandelt MARKOWNIKOFFS Regel wie auch die *Theorien der Red., katalyt. Hydrierung* u. Befördererwrkkg. bei Katalysatoren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2226—36. 1924. Urbana, Univ. of Illinois.)

BEHRLE.

Joel H. Hildebrand, H. B. Merrill und **Joseph Simons**, *Versuche zur Darstellung eines Fluorcarbonats und ihre Beziehungen zur Koordinationszahl von Kohlenstoff*. Vf. versuchen Cäsiumfluorcarbonat darzustellen durch Einw. von CF_4 auf CsF bei -80° , doch blieb der Vers. erfolglos. Vf. waren von den theoret. Vorstellungen geleitet, daß auch C eine höhere Koordinationszahl als 4 haben könnte u. mit Fluor eine der H_2SiF_6 entsprechende Verb. bilden würde, deren Cs -Salz am beständigsten sein müßte, weil ein Komplexsalz um so beständiger ist, je elektropositiver das Metall ist. Die Unterss. ergaben nicht nur, daß zwischen HF u. CF_4 keine Rk. stattfindet, sondern auch, daß ihre gegenseitige Löslichkeit klein ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2225—26. 1924. Berkeley [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

Ossian Aschan, *Über zwei Homologe des Diprens*. Vf. vermutete, daß *Dipren* (vgl. LIEBIGS Ann. 439. 221; C. 1924. II. 2251) bei der techn. Darst. des Isoprenkautschuks entstehen könnte. In der Tat erwies sich ein in den Farbenfabriken vorm. FRIEDR. BAYER & Co. vor Jahren hierbei gewonnenes Prod. mit jenem ident., nur die D. war etwas niedriger als früher gefunden (an Luft leicht veränderlich). Zwei weitere dimere Präparate, in der genannten Fabrik bei Kondensation von *Butadien* bzw. β,γ -*Dimethylbutadien* erhalten, danach vom Vf. als *Dibutadien* u. *Dimethyldipren* bezeichnet, erwiesen sich nach Analyse u. Mol.-Refr. als niedrigeres bzw. höheres Homolog des Diprens. Sie haben ähnlichen Geruch wie dieses, bei *Dibutadien* schärfer, bei *Dimethyldipren* weniger ausgesprochen. Wahrscheinlich sind sie monocycl. mit 2 Doppelbindungen.

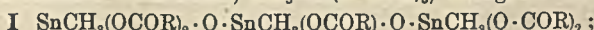
Versuche (mit **Ilmari F. M. Krohn**). Die KW-stoffe wurden, da sie teilweise verharzt waren, mit Dampf unter Zusatz von wenig mit etwas Na_2CO_3 alkalisierendem W. übergetrieben, die abgehobenen Schichten mit $CaCl_2$ getrocknet, dann über Na zur Hälfte unter gewöhnlichem, zum Rest unter vermindertem Druck dest. — *Dibutadien*, C_8H_{12} , Kp_{745} 126—127°, Kp_{74} 60—60,5°, D_{20} 0,8318 bzw. 0,8319,

$n_D^{20,4} = 1,46228$ bzw. $n_D^{20} = 1,46238$. — *Dipren*, $C_{10}H_{16}$, Kp_{752} Hauptfraktion 171,5—173°, D_4^{20} 0,8481, $n_D^{23,4} = 1,49660$, Kp_{16} Hauptfraktion 68,5—69°, D_4^{20} 0,8476, $n_D^{23,2} = 1,46946$. — *Dimethyldipren*, $C_{12}H_{20}$, Kp_{758} Hauptfraktion 200,5—201,3°, D_4^{20} 0,8535, $n_D^{20} = 1,47915$, Kp_{12} Hauptfraktion 87,8—88,3°, $n_D^{20} = 1,47915$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1959—62. 1924. Helsingfors, Univ.) SPIEGEL.

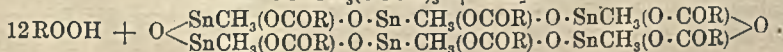
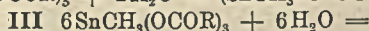
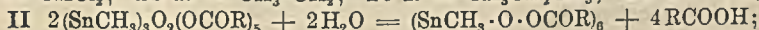
A. B. Brown und E. Emmet Reid, *Die katalytische Alkylierung des Ammoniaks*. (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1836; C. 1924. II. 1681.) Vff. untersuchen quantitativ die Alkylierung des NH_3 durch *Methyl-, Äthyl-, n-Propyl- u. n-Butylalkohol* in Ggw. verschiedener Katalysatoren bei Temp. bis zu 500°. *Blaues Wolframoxyd* gab geringe Ausbeuten an *Aminen*, *Thoriumoxyd* gab mit *n-Butylalkohol* gute Ausbeuten, aber auch viel Aldehyd, zum größten Teil in Form der Nitrile. Die wirksame Temp. war bei einem frischen Katalysator 380—390°, nach längerem Gebrauch 420°. Insgesamt wurden 48,3% alkyliert, *prim. : sek. : tert. Butylamin* = 15 : 7 : 7. Die hierbei gleichzeitig stattfindende Entw. von H_2 , C_4H_8 u. Nitrilen stieg mit der Temp. Von anderen Katalysatoren wurden noch *Al-* u. *Zr-Oxyd* u. eine Reihe von *Silicagel*präparaten untersucht, von welch letzteren sich ein besonders hergestelltes als der wirksamste u. ausdauerndste Katalysator erwies. Na_2SiO_3 -Lsg., 4,5% Na_2O , wird mit dem gleichen Vol. reiner 10%ig. HCl versetzt, 6—9 Stdn. Absetzungsdauer, mehrere Tage in fließendem W. ausgewaschen u. durch langsames Erhitzen auf 180° getrocknet. Die wirksame Temp., der Prozentsatz der in Amine übergeführten Alkohole u. das Verhältnis der *prim. : sek. : tert. Amine* war bei: Methylalkohol 480°, 56%, 5 : 12 : 3; A. 465°, 39,5%, 2 : 5 : 3, *n-Propylalkohol* 415°, 49%, 10 : 11 : 8, *n-Butylalkohol*, 430°, 25%, 11 : 11 : 3. (Journ. Physical Chem. 28. 1067—76. 1924.) ZANDER.

A. B. Brown und E. Emmet Reid, *Die katalytische Dehydratation der Alkoholen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vff. untersuchen die Einw. verschiedener dehydratisierend wirkender Katalysatoren, ThO_2 , Al_2O_3 , W_2O_5 u. *Silicagel* auf *Äthyl- u. Butylalkohol*. In allen Fällen wurde CO_2 gefunden, besonders bei ThO_2 bei hohen Temp. (10% des Rk.-Prod.). Aus A. wurde daneben CH_4 u. C_2H_6 , aus Butylalkohol C_3H_8 u. C_4H_{10} gebildet, CH_4 u. C_3H_8 durch Zers. der Aldehyde (CO-Abspaltung), C_2H_6 u. C_4H_{10} durch Red. von C_2H_4 u. C_2H_8 durch den anwesenden H. Als die besten Katalysatoren für die Herst. von C_2H_4 u. C_4H_8 wurden W_2O_5 u. u. Al_2O_3 befunden bezgl. Ausbeute u. Reinheit der Prodd. Butylalkohol wird schon bei niedrigeren Temp. zers. als A. 60% A. wurden zers. durch: W_2O_5 bei 313°, Al_2O_3 bei 312°, ThO_2 bei 405°, *Silicagel* bei 438°; 60% Butylalkohol wurden zers. durch: W_2O_5 bei 235°, Al_2O_3 bei 208°, ThO_2 bei 351°, *Silicagel* 360—441° (je nach Herst.). (Journ. Physical Chem. 28. 1077—81. 1924. Baltimore, Md.) ZANDER.

Herbert Lambourne, *Derivate der Methylstannonsäure*. Teil II. (I. vgl. Journ. Chem. Soc. London 121. 2533; C. 1923. I. 501.) Durch Einw. von $CHCl_2 \cdot COOH$, C_2H_5COOH , C_4H_9COOH (*n-* u. *i-*) auf *Methylstannonsäure* wurden *Pentaacylderiv.* (I) erhalten. Bei der partiellen Hydrolyse zerfielen Ib, c u. d nicht zu Tri-, sondern zu *Hexaacylderiv.*, ihre B. ist wahrscheinlich nach II erfolgt. Diese Hexaacylverb. entstehen auch, wenn Methylstannonsäure oder I in der betreffenden organ. Säure mit A. behandelt werden. Diese Rk. ist so zu erklären, daß die wahrscheinlich cycl. gebaute Methylstannonsäure, $(Sn \cdot CH_3O \cdot OH)_3$, in der Lsg. der organ. Säure in das nicht isolierbare Orthoderiv., $CH_3 \cdot Sn(O \cdot COR)_3$, übergeht. Bei einem Über-



Ia R = $CHCl_2$; Ib R = $CH_2 \cdot CH_2$; Ic R = $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$; Id R = $CH(CH_3)_2$;



schuß der organ. Säure entsteht durch Kondensation von 3 Mol. der Orthoverb. I; bei Überschuß von A. findet jedoch Hydrolyse u. Kondensation von 6 Mol. der Orthoverb. statt (III), es entsteht die beständige Hexaacylverb.

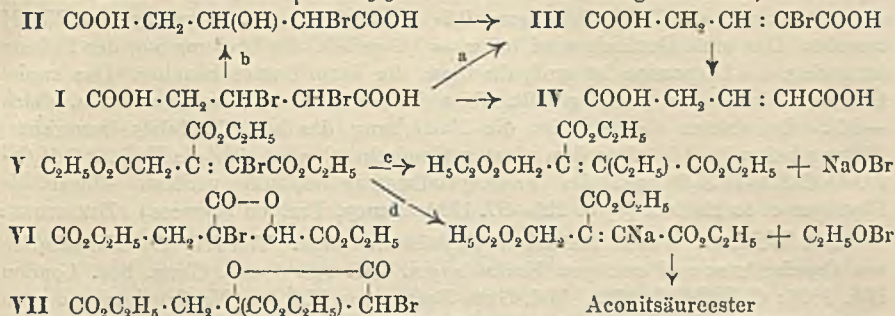
Versuche. Die Pentaacylderivv. wurden hergestellt durch portionsweise Zugabe von Methylstannonsäure zu den sd. Säuren. *Pentadichloracetylmethylstannonsäure*, $C_{13}H_{14}O_{12}Cl_{10}Sn_3$ (Ia), aus Bzl. rhomb. Tafeln, F. 235–240°, l. in h. A. — *Pentapropionylverb.*, $C_{18}H_{24}O_{12}Sn_3$ (Ib), hexagonale Tafeln, F. 156–157°, bei 160° wieder fest werdend, danach F. 240°; l. in k. Bzl. u. h. A. — *Pentabutyrylverb.*, $C_{28}H_{44}O_{12}Sn_3$ (Ic), F. 105°, ll. in Bzl., Ä., Chlf. u. h. A. — *Pentaisobutyrylverb.*, $C_{23}H_{34}O_{12}Sn_3$ (Id), Prismen, F. 194°, l. wie vorige. Die Hydrolyse dieser Verb. erfolgte größtenteils durch A., da mit W. leicht Methylstannonsäure entstand. *Hexapropionylverb.*, $C_{21}H_{18}O_{12}Sn_6$, aus Ib in Propionsäure + überschüssigem A. durch Kochen; rhomb. Krystalle, teilweise unter Zers. bei 246° schm., ll. in Bzl., wl. in sd. Aceton u. A. Durch längeres Kochen mit A. in Methylstannonsäure zerfallend. — *Hexabutyrylverb.*, $C_{30}H_{60}O_{18}Sn_6$, Rhomben, F. 180°, ll. in Bzl. — *Hexaisobutyrylverb.*, $C_{30}H_{60}O_{18}Sn_6$, aus Id mittels sd. A., kub. Tafeln, F. ca. 260°, l. in Bzl., Ä., Chlf., wl. in h. A. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2013–15. 1924. Nottingham, Univ. Coll.)

HABERLAND.

Christopher Kelk Ingold, James Herbert Oliver und Jocelyn Field Thorpe, *Die Chemie der Glutaconsäuren*. XVII. *Die Tendenz zur Rückbildung des Typs*. (XVI. vgl. GOSS, INGOLD u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 125. 1927; C. 1924. II. 2458.) Stabile Glutaconsäurederivv. zeigen die Tendenz, sich leicht in die bewegliche freie Säure zurückzuerwandeln. So gibt das *Dibromadditionsprod.* (I) bei Behandlung mit Alkalien, wie FARMER u. INGOLD (Journ. Chem. Soc. London 119. 2001; C. 1922. III. 765) gezeigt haben, *Glutaconsäure* (IV); die Hydrolyse wird, obwohl kein Reduktionsmittel vorhanden ist, von einer Red. begleitet. Die Rk. erfolgt wahrscheinlich über III nach a; jedoch ist bei Anwesenheit von Alkali auch die B. von HOBr u. der Verlauf der Rk. über II nach b denkbar. IV kann sowohl als α,β -, wie auch als β,γ -ungesätt. Säure angesehen werden. Um zu untersuchen, ob die Rk. für IV charakterist. ist, oder ob α,β - oder β,γ -ungesätt. Säuren ähnliches Verh. zeigen, wurden die Dibromide von Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Cyclohexylidenessigsäure u. Cyclohexennessigsäure mit Alkalien behandelt, eine Regenerierung dieser Säuren trat jedoch nicht ein. Die Fähigkeit von Glutaconsäurederivv., aus den Dibromiden die Säuren zurückzubilden, hängt anscheinend von der Zahl der Substituenten ab. Aus den Dibromiden werden regeneriert: IV, α - u. β -Methylglutaconsäure u. Aconitsäureäthylester; nicht regeneriert aus ihren Dibromiden werden α,β - u. α,γ -Dimethylglutaconsäure. Die Angabe von RUHEMANN u. ALHUSEN (Journ. Chem. Soc. London 65. 10 [1894]), daß das *Dibromid des Aconitsäureesters* bei der Hydrolyse mit $Ba(OH)_2$ ein Gemisch von Oxal- u. Bernsteinsäure gibt, konnten Vf. nicht bestätigen, sie erhielten bei der Rk. fast quantitativ *Aconitsäure*. — Zur Prüfung der Frage, ob der Ersatz des Halogens durch H bedingt wird durch die Anwesenheit des Hypobromits, wurde *Bromaconitsäureester* (V) statt mit wss. Alkali, mit alkoh. C_2H_5ONa behandelt. Würde NaOBr für den Verlauf der Rk. wesentlich sein, so müßte in diesem Falle die Rk. nach c verlaufen, anderenfalls nach d. Die Verss. sprechen für den letzteren Verlauf; es wurde *Aconitsäureester* isoliert, C_2H_5OBr konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Wird V in Ggw. von Malonester zers., so wurde neben Aconitsäureäthylester *Äthantetracarbonsäureester* isoliert, ein Zeichen dafür, daß der Red. von V eine Oxydation entspricht.

Versuche. *Äthylester der α,β -Dibromtricarballoxylsäure* wurde erhalten durch Stehenlassen von Aconitsäureester in Br-Dämpfen. — *Lactonester der Bromoxytricarballoxylsäure*, $C_{10}H_{18}O_6Br$ (VI bezw. VII), aus vorigem durch Dest. im Vakuum,

Kp.₁₀ 205°. — *Aconitsäure* aus dem Dibromester mittels h. Ba(OH)₂, Na₂CO₃ oder methylalkoh. KOH, F. 183°. — *Äthylester der α-Bromaconitsäure*, C₁₂H₁₇O₈Br (V), aus dem Dibromester + alkoh. C₂H₅ONa, Kp.₂₀ 194°, geht durch Einw. von Alkalien in *Aconitsäure* über. — *α,β-Dibrom-α(γ)-methylglutarsäure*, C₈H₉O₄Br₂, aus Chlf.-Bzl. Prismen, F. 178° (Zers.); hieraus mittels sd. Alkali *α-Methylglutaconsäure* aus Ä., F. 145°. — *α,β-Dibrom-β-methylglutarsäure*, C₈H₉O₄Br₂, aus Chlf.-PAe., F. 142°; hieraus labile Form der *β-Methylglutaconsäure* aus Essigester-PAe., F. 115°. —



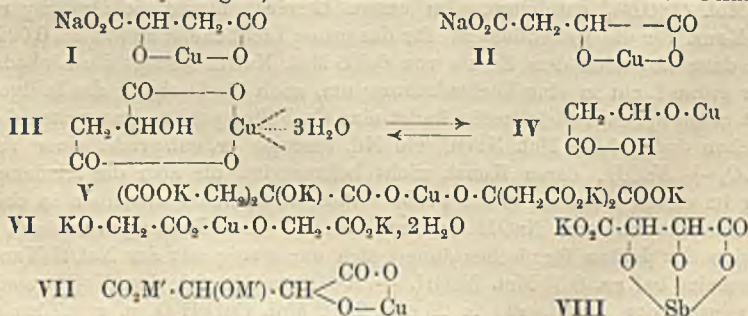
α-Brom-α,β(β,γ)-dimethylglutaconsäure, C₇H₉O₄Br, aus Bzl.-Chlf. Prismen, F. 115° (Zers.). — *α,β-Dibrom-α,γ-dimethylglutarsäure*, C₇H₁₀O₄Br₂, aus Bzl., F. 134°; Einw. von Alkali auf diese beiden letzten Br-Säuren führt zu Hydroxyverb. — *β,γ-Dioxybuttersäure* wurde bei Einw. von Ba(OH)₂ auf *β,γ-Dibrombuttersäureester* (dargestellt aus Allylcyanid nach LESPIEAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 63 [1905]) erhalten; Ba-Salz, C₈H₁₄O₈Ba. — Durch Addition von Br an Crotonsäureester wurde Dibrombuttersäureester dargestellt, der beim Verseifen mit Alkalien *Bromcrotonsäure*, F. 106°, liefert. — Die *Dibromide der Δ¹-Cyclohexennessigsäure*, F. 121°, u. *Cyclohexylidenessigsäure*, F. 141°, gaben mit verd. Alkalien noch nicht identifizierte Zersetzungsprod. — Werden 2 g Na in 25 cem absol. A. mit 40 g A. + 29,5 g Bromaconitsäureäthylester + 14 g Malonsäureäthylester 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt, dann in W. gegossen u. mit Ä. extrahiert, so erhält man bei Kp.₂₀ 140 bis 200° ein Gemisch von Aconitsäureäthylester u. Äthantetracarbonsäureäthylester, trennbar durch fraktionierte Dest. u. Ausfrieren; ersterer hat Kp.₂₀ 178—185°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2128—36. 1924. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.)

HABERLAND.

E. Darmois, Untersuchungsverfahren der optisch-aktiven Körper. Anwendung auf Komplexe der Äpfelsäure, des Kupfers und der Basen. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1981; C. 1924. II. 1680.) Es wurde das Drehungsvermögen der Lsgg. bestimmt, die in 25 cem wechselnde Mengen NaOH u. 0,002 Mol. sauren Kupfermalats bzw. 0,002 Mol. neutralen Kupfermalats bzw. 0,0025 Mol. Äpfelsäure + 0,0035 Mol. Cu(OH)₂ enthielten. Im ersten Gemisch nimmt die Drehung mit der NaOH-Konz. für das Indigolicht zu, für das grüne Licht zuerst zu (bis ca. 0,0023 Mol. NaOH) dann ab; nach dem Zusatz von 0,006 Mol. NaOH schlägt die Linksdrehung für das grüne Licht in eine Rechtsdrehung um, auch die Drehung des Indigolichtes erleidet einen Sprung; gleichzeitig findet eine Cu-Fällung statt. Im zweiten Gemisch wird schon durch 0,002 Mol. NaOH ein Nd. erzeugt; er entspricht einer Verb. (I) CuC₄H₄O₅ + NaOH, deren Konst. nicht bekannt ist, die aber die Niederschlagsbildung im ersten Gemisch u. die große Rotationsdispersion desselben in der Nähe der Fällungskonz. von NaOH erklären dürfte. Das Drehungsvermögen u. die Dispersion des dritten Gemisches ändert sich nur wenig mit der NaOH-Konz.; ein Nd. erscheint bei ca. 0,56 Mol. NaOH. — KOH verhält sich dem NaOH analog. — Die Drehung der Lsgg., die in 20 cem 0,002 Mol. CuC₄H₄O₅ u. α millimols NH₃

enthalten, nimmt von $x = 0$ bis $x = 1,25$ zu ($\alpha_{486} = -2,58$, auf 10 cm bezogen), was die B. des bas. *Cu-Malats* offenbart. Bei höherem x entsteht der (I) entsprechende $CuC_4H_4O_6 + NH_3$, die Drehung nimmt ab. Oberhalb $x = 4$ fällt α noch steiler; man muß die B. einer Verb. $CuC_4H_4O_6 + 2NH_3$ vermuten. Bei $x = \text{ca. } 5,5$ wird die Drehung positiv u. erhält bei $x = 9$ einen konstanten Wert von $+1,70^\circ$. — Die B. der Alkalikupfermalate erklärt auch das Verh. der Lsg. der Äpfelsäure u. des $CuSO_4$ nach einem Alkalizusatz. Die Endlsgg. waren an Äpfelsäure 0,2-mol., an $CuSO_4$ 0,1- bzw. 0,2- bzw. 0,3- bzw. 0,4-molar, an $NaOH$ x -molar. Das erste Gemisch wird bei $x = 0,6$ gefällt, die Drehung vor der Fällung ist gering, die Dispersion ist groß, die Ggw. der Verb. I unverkennbar. Das zweite Gemisch wird bei $x > 0,6$ gefällt, die α ist von $x = 0,45$ an konstant u. gleich $-5,0^\circ$. Im dritten Gemisch ist die Entstehung des bas. *Cu-Malats* bemerkbar; Fällung bei $x > 0,6$. Aus dem vierten Gemisch scheidet sich die Verb. $2C_4H_4O_6 \cdot 3CuO \cdot CuSO_4 \cdot 14H_2O$ aus, die ihr Krystallwasser bei 100° verliert. (Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 225—37. 1924. Nancy, Fac. de sciences.) BIKERMAN.

Ian William Wark, *Metallische Oxyssäurekomplexe*. Teil III. *Die Konstitution von Cuprimalaten und analogen Verbindungen*. (II. vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 1826; C. 1924. I. 162.) Mol.-Gew.-Bestst. von NH_4 - u. *Na-Cuprimalat* deuten auf Assoziation der Verbb. Die *Cupriäpfelsäure* aus diesem Grunde für zweibas. zu halten, ist nicht angängig, denn das Mol.-Gew. nimmt bei Verd. zu schnell ab. Vf. hält die Säure für einbas. u. die beobachtete Assoziation für eine ähnliche Erscheinung, wie sie auch Essigsäure in Bzl.-Lsg. zeigt. Die Alkalisalze der *Cupriäpfelsäure* sind neutral, infolgedessen ist anzunehmen, daß das Alkalimetall in eine $COOH$ -Gruppe eingetreten ist. GROSSMANN u. LOEB (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1908. 994) haben ein *Natriumcuprimalat* dargestellt, das die Zus. $NaCuC_4H_5O_6$ hatte. Vollständig dehydratisiertes *Na-Cuprimalat* enthält jedoch $1H_2O$ weniger ($NaCuC_4H_5O_6$); Vf. erteilt daher dieser Verb. Konst. I oder II, die letztere hält er für wahrscheinlicher. Der *Cupriäpfelsäure* würde hiernach Formel IV zukommen, ihre B. aus äpfelsaurem Cu (III) beruht auf der Wanderung eines H-Atoms. Die in der II. Mitteilung beschriebenen Komplexverbb. der Äpfelsäure haben analoge Struktur. Die B. des Cu -haltigen Fünfringes in III würde gleichzeitig eine Erklärung geben für die Stabilität der Komplexe. Eine solche Ringbildung ist bei den früher beschriebenen Na -Salzen der Cu -Komplexe einbas. Oxyssäuren nicht möglich, sie sind daher weniger beständig. — Verbb., in denen Alkali u. Cu ähnlich gebunden sind wie in II, sind folgende: das von LUFF (Ztschr. f. ges. Brauwesen 21. 319) beschriebene *Kaliumcupricitrat*, $(C_6H_4O_7)_2K_2Cu, 6H_2O$, das beim Erhitzen $6H_2O$ abgibt u. alkal. reagiert. Vf. erteilt dieser Verb. Konst. V; das fettgedruckte K erteilt diesem Deriv. die alkal. Eigenschaften. Das von PICKERING (Journ. Chem. Soc. London 99. 1347 [1911]) dargestellte *Kaliumcupriglykolat*, $C_4H_4O_6CuK_2, 2H_2O$, das auch leicht $2H_2O$ abgibt, muß Konst. VI haben. Die von BULLNHEIMER u.



SEITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 817 [1900]) beschriebenen *Alkalikupferderiv. der Weinsäure* müssen der Struktur VII entsprechen. Eine den genannten Derivv. entsprechende Konst. findet man in der Schiffschen Formulierung des *Brechweinsteins* (VIII). Die *neutralen Cupritartrate*, für die PACKER u. WARK (Journ. Chem. Soc. London 119. 1348; C. 1922. I. 1103) die empir. Formel $(M \cdot Cu_4H_3O_6)_n$, CuO ($n = 2$ oder 3) aufgestellt haben, lassen sich analog nicht formulieren, da die Stellung der CuO-Gruppe noch nicht feststeht. Vf. ist geneigt, diesen Verb. eine ähnliche Konst. zuzuteilen, wie den Derivv., die „kondensierte Anionen“ enthalten. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2004—9. 1924. London, Univ. Coll.) HABERLAND.

H. Krause, *Bemerkungen zu der Abhandlung von Bergmann, Jacobsohn und Schotte: Über Formaldehydverbindungen einfacher Aminosäurederivate*. Die vom Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 1211; C. 1919. III. 320) für das Reaktionsprod. aus Formaldehyd u. $H_2NCH_2CO_2R$ aufgestellte Formel eines *Oxytrimethylenglycinessers* $CHOH(CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2R)_2$ wird gegenüber der von BERGMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 131. 18; C. 1924. I. 669) angegebenen aufrecht erhalten. Ebenso seine Auffassung von der Konst. des Reaktionsprod. aus CH_2O u. Glykokoll-Ba als Ba-Salz des *N-Oxymethylglycins*. (Ztschr. f. physiol. Ch. 139. 216—18. 1924. Dresden.) Gv.

Marc Bridel, *Über die fermentative Hydrolyse des Gentiacaullins. Darstellung einer Xyloglucose, der Primverose*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 10. 329; C. 1915. I. 613.) *Gentiacaullin* wird sowohl durch das von CHARAUX (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 631; C. 1924. II. 2665) aus den Samen von *Rhamnus utilis*, als auch durch ein aus *Monotropa hypopitis* gewonnenes Ferment gespalten in *Gentiacaullin* u. eine *Xyloglucose*. Es werden hierzu 7 g *Gentiacaullin* in 1000 ccm W. mit 2 g des Ferments versetzt. Nach Entfernung des *Gentiacaullins* wird der neue Zucker aus A. als längliche Blättchen erhalten; er schmeckt schwach süß, F. 210° (Block MAQUENNE); die reduzierende Wrkg. von 1 g entspricht der von 0,631 g Glucose; der Zucker zeigt Mutarotation; Anfangswert $[\alpha]_D = +24,14^\circ$, Endwert $[\alpha]_D = -3,30^\circ$ ($p = 0,2520$, $v = 10$, $l = 2$); mit Orcin-HCl tritt in der Wärme Violettblaufärbung ein; durch w. verd. H_2SO_4 wird die Verb. in äquimolekulare Mengen *Glucose* u. *Xylose* gespalten. Obgleich das Verh. der neuen Verb. bei der Red. etwas abweicht von dem von GORIS, MASCRÉ u. VISCHNIAC (Bull. Sciences Pharmacol. 19. 577; C. 1913. I. 310) dargestellten *Primverose* kann man annehmen, daß dieses u. der neue Zucker sich als ident. erweisen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 780—82. 1924.)

HABERLAND.

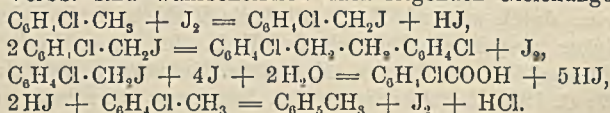
W. Vieweg, *Einwirkung von wässerigen und wässrig-alkoholischen Natronlauge auf Cellulose*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3877 [1907].) Vf. hat, gemeinschaftlich mit P. Schubert, Lsgg. von NaOH in 10, 35 u. 50%ig. A. dargestellt u. bei 18—20° auf Cellulose (Watte) einwirken lassen. Aus den Tabellen u. Kurven des Originals ergibt sich, daß in Ggw. von wss. A. zwischen NaOH u. Cellulose keine zu einer definierten Verb. führende Rk. eintritt; NaOH verteilt sich zwischen Cellulose u. wss. A. Bei schwach alkal. Lauge ist die Beeinflussung der NaOH-Aufnahme seitens der Cellulose durch A. wesentlich geringer als bei starker Lauge. Die Aufnahme der Cellulose an NaOH wird umso größer, je mehr A. vorhanden ist. — Diese Verhältnisse erklären, weshalb RASSOW u. WADEWITZ (Journ. f. prakt. Ch. 106. 266; C. 1924. I. 976) die aus konz. wss. Lauge hergestellte Verb. $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ durch Waschen mit A. nicht isolieren konnten. Die Wiederholung der vom Vf. früher veröffentlichten Unterss. ergaben den Beweis dafür, daß die Verb. $(C_6H_{10}O_5)_2NaOH$ in Lauge mittlerer Stärke beständig ist; bei verschiedenem Cellulosematerial tritt diese Verb. bei Lauge verschiedener Konz. auf: bei *Makobaumwolle* u. *Watte* in 16%ig. NaOH, bei *Ramie* u. aus Viscose regenerierter Cellulose (*Crinid*) in 12%ig. NaOH. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1917—21. 1924. HA.

Leonard James Goldsworthy, *Spaltung von trans-Cyclobutan-1,2-dicarbonensäure*.

Sie gelingt mit Hilfe von Chinin: 9 g der Säure in 300 cem W. werden mit 21 g Chinin in wenig A. versetzt; nach Verdampfen des A. wird das Chininsalz durch Zugabe von sd. W. in Lsg. gebracht; beim Abkühlen kristallisiert das *Chininsalz der l-Säure*, $(C_{20}H_{24}O_2N_2)_2$, $C_6H_5O_4$, $8H_2O$, aus. Nadeln in A., $[\alpha]_D = -193,6^\circ$ nach einmaligem, $-192,9^\circ$ nach fünfmaligem Umkristallisieren aus W. u. Trocknen bei 120° . Aus der h. wss. Lsg. des Chininsalzes durch Zugabe von NH_4OH , Entfernen des Chinins u. Ansäuern wird die *l-Säure* erhalten; aus HCl Nadeln, F. 105° . — Die *d-Säure*, $C_4H_8(COOH)_2$, wurde analog isoliert aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation des l-Salzes; aus HCl Krystalle, F. 105° ; $[\alpha]_D^{30} = +123,3^\circ$ in W. ($c = 1,2208$, $l = 2$); *Äthylester*, Kp.₇₀₁ 236° , $[\alpha]_D^{30}$ in Aceton $= +77,9^\circ$ ($c = 1,732$, $l = 2$). Die Spaltung mittels Brucin gelingt nur unvollkommen. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 2012—13. 1924. Rangoon, Univ. Coll.) HABERLAND.

N. Zelinsky und E. Rjachina, *Über 1,3-Dimethylcyclopentan-3-carbonsäure*. Die durch Oxydation des Pulegons hergestellte β -Methyladipinsäure wurde katalyt. (Thoriumoxyd) in das entsprechende Keton übergeführt (vgl. SENDERENS, Ann. Chim. et Phys. [8] **28**; C. 1913. I. 1498), durch KOH abgeschieden, die von 146 bis 149° sd. Fraktion mit $ClH_3 \cdot MgJ$ in das *1,3-Dimethylcyclopentanol-3* übergeführt, Kp.₂₀ 70° . — Chlorid, durch Einw. von HCl-Gas in der Kälte auf den Alkohol, Kp. 134— 136° . — *1,3-Dimethylcyclopentan-3-carbonsäure*, $C_8H_{14}O_2$, aus vorigem $+ Mg + CO_2$, Kp.₇₄₆ $226-227^\circ$, D.²⁰ 0,9915, D.²⁰ 0,9899, $n_D^{20} = 1,4479$, Mol.-Refr. 38,40, $\alpha_D = -7,7^\circ$, Geruch nach gereinigten Naphthensäuren. — Amid, F. 95° , l. in verd. A. — Cu-Salz, grün, mit grünblauer Farbe ll. in Ä. u. Bzn. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1931. 1924. Moskau, Univ.) ZANDER.

Oswald Silberrad, *Die photochemische Wirkung von Jod auf feuchtes p-Chlortoluol*. 100 g *p-Chlortoluol* $+ 75$ g W. $+ 0,1$ g J wurden 2 Jahre lang besonnt; nach dieser Zeit wurden außer 85,5 g nicht angegriffenem *p-Chlortoluol* isoliert: 1,86 g *Toluol*, 1,35 g *p-Chlorbenzoesäure*, F. 236° , 0,2 g *4,4'-Dichlordiphenyläthan*, F. 111° u. 0,82 g HCl. Diese Verb. sind wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen entstanden:

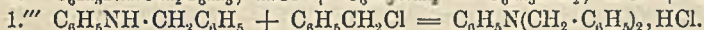
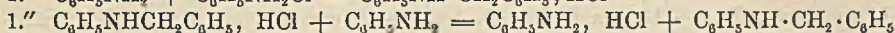
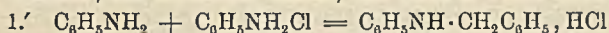


(Journ. Chem. Soc. London **125**. 2196—97. 1924. Buckhurst Hill [Essex], Silberrad Res. Lab.) HABERLAND.

Herbert Henry Hodgson und Peter Anderson, *Mononitrierung von p-Chlortoluol*. Die Nitrierung wurde ausgeführt: a) nach dem Verf. von HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**. 408 [1909]), HNO_3 wurde im Laufe von 15, 45 u. 60 Min. zugegeben, es wurden erhalten 52,8%, 58 u. 58,8% *4-Chlor-2-nitrotoluol* (I), b) mit 5 Teilen konz. H_2SO_4 (D. 1,84) u. 10% ig. Überschuß HNO_3 (D. 1,48), Dauer der Zugabe 1 Stde. Es wurden erhalten 64—65% I u. 36—35% *4-Chlor-3-nitrotoluol* (II), der F. dieses Gemischs war 14° ; c) mit je 1 Teil HNO_3 (D. 1,5) u. $P_2O_5 + 5$ Teilen Acetanhydrid, Zeit wie bei b); es wurden erhalten 50% I u. 50% II, d) Darst. von I u. II aus den entsprechenden Nitrotoluidinen nach SANDMEYER. I : II = 93,9 : 6,2 oder 93,8 : 6,4 (aus dem I entsprechenden Nitrotoluidin), I : II = 6,7 : 94—93 oder 11—12 : 89—88 aus dem II entsprechenden Nitrotoluidin. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 2195—96. 1924. Huddersfield, Techn. Coll.) HABERLAND.

David Henry Peacock, *Die Benzylierungsgeschwindigkeit einiger Amine*. Wenn bei einer bimolekularen Rk. jedes Mol. für sich aktiviert wird, so muß die Aktivierungsenergie gleich der Summe der beiden einzelnen Energien sein. Sind bei den Rkk. 1. *Benzylchlorid* (a) $+ Anilin$ (b), 2. b $+ p$ -Nitrobenzylchlorid (d), 3. a $+ p$ -Toluidin (c), 4. c $+ d$: $E_1 = E_a + E_b$, $E_2 = E_b + E_d$, $E_3 = E_a + E_c$, $E_4 = E_c + E_d$, so müßte sein $E_1 - E_2 = E_3 - E_4$. Die E-Werte wurden aus den Temperatur-

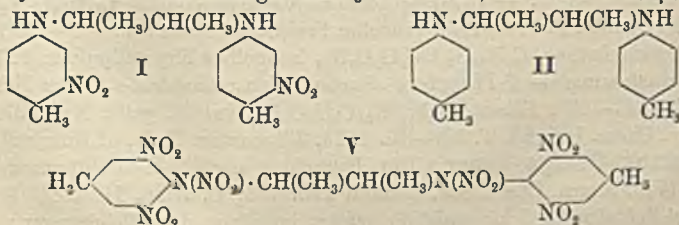
koeffizienten der Rk.-Geschwindigkeit für die Rkk. 1—4 ermittelt u. folgende Zahlen erhalten: 1. 13454 cal., 2. 14678 cal., 3. 16050 cal., 4. 11860 cal. Die Differenz zwischen der Aktivierungsenergie von p-Nitrobenzylchlorid u. Benzylchlorid beträgt im ersten Falle ($E_1 - E_2$) 1224 cal., im zweiten ($E_3 - E_4$) 4190 cal. Hieraus folgt, daß nicht jedes Mol. unabhängig aktiviert wird, sondern daß ein Mol. auf das andere aktivierend wirkt. Bei den untersuchten Rkk. hat sich gezeigt, daß der Geschwindigkeitskoeffizient dann besonders wächst, wenn die Konz. des Amins erhöht wird; es wäre dies z. B. bei Rk. 1. so zu erklären, daß sich nach 1.' Amin u. Halogenverb. zu einer losen Komplexverb. vereinigen, die nach 1." unter dem Einfluß eines weiteren Mols Anilin sich umlagert unter Abspaltung von HCl. Die k -Werte würden nach 1.' aus der Gleichung $dx/dt = k(a-x)(b-x)$ sich ergeben; zieht man aber noch 1." in Betracht, so wäre k nach $dx/dt = k(a-2a)(b-x)$ zu errechnen. Beide Gleichungen ergaben am Anfange der Rk. ähnliche Werte, im weiteren Verlauf wurden nur nach der erstgenannten Gleichung konstante Zahlen erhalten; mit Rücksicht darauf, daß nach 1." sich auch *Dibenzylanilin* bildet, wäre



dies erklärlich. Folgende k Werte wurden bei 35° (bezw. 45°) für eine Konz. von 1,6 Mol. Amin u. 0,4 Mol. Benzyl- bezw. p-Nitrobenzylchlorid pro 1 A. erhalten: bei Rk. 1. 0,00157 (0,00315); Rk. 2. 0,000588 (0,00125); Rk. 3. 0,00217 (0,00495); Rk. 4. 0,00137 (0,00252); p-Nitrobenzylchlorid reagiert demnach (wohl infolge des Einflusses der NO₂-Gruppe) langsamer als Benzylchlorid. k -Werte der Rk. 1. bei 35° u. wechselnden Konz. vgl. Tabelle im Original. — Folgende $k \times 10^5$ -Werte wurden bei 40° in A. zwischen *Benzylchlorid* (Konz. = c) u. nachgenannten Aminen (Konz. = c') ermittelt: *Anilin* ($c = 4, c' = 2$) 354; ($c = 2, c' = 1$) 300; ($c = 4, c' = 1$) 383; *o-Toluidin* ($c = 4, c' = 1$) 70; *p-Toluidin* ($c = 4, c' = 1$) 660; *o-Chloranilin* ($c = 4, c' = 1$) 44; *p-Chloranilin* ($c = 2, c' = 0,5$) 232; *2,5-Dichloranilin* ($c = 4, c' = 1$) 17; *Monomethylanilin* ($c = 4, c' = 1$) 562; *Monoäthylanilin* ($c = 4, c' = 1$) 202; *Monobenzylanilin* ($c = 2, c' = 1$) 120. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1975—80. 1924. Rangoon [Birma], Univ.)

HABERLAND.

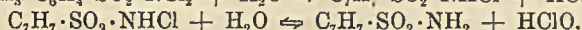
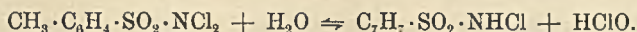
Gilbert T. Morgan und Wilfried John Hickinbottom, *Nitrierung stereoisomerer aromatischer Diamine*. Die von den Vff. (Journ. Chem. Soc. London 123. 97; C. 1923. I. 943) dargestellten *d,l*- u. *meso*- β,γ -*Di-p-tolylaminobutane* (II) zeigen bei der Nitrierung gleichartiges Verh. Einw. von HNO₃ auf die Eg.- oder Acetanhydridlg. von II führt in Abwesenheit anderer Mineralsäuren zu *d,l*- bezw. *meso*- β,γ -3,3'-*Dinitrodi-p-tolylaminobutan* (III), mit konzentrierterer Säure entstehen *d,l*- bezw. *meso*- β,γ -3,3',5,5'-*Tetranitrodi-p-tolylaminobutan* (IV). Orientierend wirkt in diesen Fällen die Alkylendiaminogruppe; es bildet sich wahrscheinlich zuerst das Nitrat, das zum Nitramin dehydratisiert wird; durch Wanderung von NO₂ in dieser letzteren Verb. entsteht das *o*-Nitroderiv. Sind beide *o*-Stellungen besetzt, so tritt die Umlagerung nicht ein, das Nitramin kann isoliert werden; wird das *d,l*-Diamin in Acetanhydrid mit überschüssiger HNO₃ behandelt, so entsteht *d,l*- β,γ -*Butylen-*



3,3',5,5'-tetranitro-*p*-tolylidinitramin (V). Wird die Nitrierung mit dem Sulfat der Basen ausgeführt, so ist bei der Orientierung die CH₃-Gruppe ausschlaggebend; es entsteht *d,l*- bzw. *meso*- β,γ -2,2'-Dinitrodi-*p*-tolylaminobutan (I). Die Konst. der Nitroverb. wurde dadurch bestimmt, daß Hydrolyse von I mit H₂SO₄ 2-Nitro-*p*-toluidin gab. IV lieferte bei analoger Behandlung 3,5-Dinitro-*p*-toluidin. Alkal. Hydrolyse von IV führt zu 3,5-Dinitro-*p*-kresol u. *d,l*- bzw. *meso*-Diaminobutan.

Versuche. *d,l*- β,γ -3,3',5,5'-Tetranitrodi-*p*-tolylaminobutan, C₁₈H₂₀O₈N₈ (IV), aus 4 g der *d,l*-Base in 25 ccm Eg. + 60 ccm HNO₃ (D. 1,5) + 60 ccm Eg. bei -10°; nach beendeter Zugabe auf Zimmertemp. steigen lassen; aus Eg. orangegelbe Nadeln, F. 230°, wl. in Aceton u. Ä. Zugabe von 50% KOH zu Acetonsuspension gibt purpurrote Färbung, die Acetonschicht geht über hellrot in orange über, die ursprüngliche farblose untere Schicht wird dunkelrot. — *d,l*- β,γ -Butylentetranitrodi-*p*-tolylidinitramin, C₁₈H₁₈O₁₂N₈ (V), aus 3 g II in 7 g Eg. + 50 ccm HNO₃ (D. 1,5) + Acetanhydrid; aus Eg. hellgelbe Täfelchen, aus rauchender HNO₃ fast weißes Krystallpulver, Zers. bei 178—180° unter Entw. von Stickoxyden; wl. in A. u. Ä., l. in Aceton. — *d,l*- β,γ -3,3'-Dinitrodi-*p*-tolylaminobutan, C₁₈H₂₂O₄N₄ (III), aus 1 g II in 10 ccm Eg. + 10 ccm HNO₃ (D. 1,42) + 25 ccm Eg. bei 0°; aus Eg. bräunlichrote Nadeln. F. 200°, wl. in Aceton u. A., l. in Chlf. — *d,l*- β,γ -2,2'-Dinitrodi-*p*-tolylaminobutan, C₁₈H₂₂O₄N₄ (I), aus 2,55 g II in 110 g H₂SO₄ (D. 1,84) bei 0° + 1 Mol. HNO₃ (D. 1,42) in 1 Vol. H₂SO₄; aus Eg. orange Nadeln, F. 132°, wl. in A. u. CCl₄, l. in Chlf. u. Aceton. Salze mit HCl, HBr u. H₂SO₄ farblos, sehr leicht hydrolysierbar; mit CH₂O entsteht ein citronengelbes Kondensationsprod. — *meso*- β,γ -3,3',5,5'-Tetranitrodi-*p*-tolylaminobutan, C₁₈H₂₀O₈N₈ (IV), aus 1 g *meso*-Amin II in 5 ccm Eg. + 15 ccm HNO₃ (D. 1,5) in 5 ccm Eg. bei -15°; nach beendeter Zugabe 15 Min. bei -10° belassen u. auf Eis gegossen; Nd. nach Extrahieren mit w. Aceton aus Bzl. orangefarbene Tafeln, F. 212°; gibt mit NaOH dieselbe Farbrk. wie die *d,l*-Verb. Wird die Nitrierung bei 0° durchgeführt, so entsteht wahrscheinlich das Tetranitrodinitrosamin des Ditolylaminobutans, II, in Aceton, aus Eg. hellgelbe Nadeln, F. 163—164° (Zers.). — *meso*- β,γ -3,3'-Dinitrodi-*p*-tolylaminobutan, C₁₈H₂₂O₄N₄ (III), aus Aceton scharlachrote Tafeln, F. 195°, wl. in A. u. Eg. — *meso*- β,γ -2,2'-Dinitrodi-*p*-tolylaminobutan, C₁₈H₂₂O₄N₄ (I), B. analog der *d,l*-Verb.; aus Essigester höckerige M., aus CH₃COOH orangegelbe Nadeln, F. 186°, wl. in Bzl., l. in Xylol. — 2-Nitro-*p*-toluidin, aus PAe. gelbe Nadeln, F. 76—77,5°. — 3,5-Dinitro-*p*-toluidin, aus A. danach aus CS₂, F. 167—168°. — Dibenzoyldiaminobutan durch alkal. Hydrolyse von IV u. Versetzen des mit Wasserdampf übertriebenen Prod. mit C₆H₅COCl, F. 220—224°; geht durch Erhitzen im HCl-Strom in ein Imidazolderiv. (vgl. unten) über. — Wird β,γ -Dibrombutan 1 Woche lang bei gewöhnlicher Temp., danach 10 Stdn. im Autoklaven bei 110—125° mit alkoh. NH₃ behandelt, das Reaktionsprod. nach Neutralisieren mit HCl dest., so enthält das Destillat β -Brombutylen, Kp. 87,5—92°. Der nicht übergehende Rückstand wird nach Eindampfen mit A. extrahiert, Rückstand hieraus bei 0° mit konz. NaOH behandelt gab β,γ -Diaminobutan, C₄H₁₂N₂·H₂O, die Fraktion Kp. 130—135° war anscheinend ein Gemisch von Stereoisomeren; Dibenzoylderiv., C₁₈H₂₀O₂N₂, F. 236—238°, aus A. prismat. Nadeln. — β,γ -Di-*p*-toluolsulfonylaminobutan, C₁₈H₂₄O₄N₂S₂, aus A. Nadeln oder Tafeln, F. 178—179°, einzelne Fraktionen hatten F. 140—170°. — Pikrat des β,γ -Diaminobutans, C₄H₁₂N₂·2C₆H₅O₇N₃, hellgelbes Krystallpulver, F. 250—252°, ab 220° Schwärzung. — 2-Phenyl-4,5-dimethylimidazoldihydrid-4,5, aus Bzl. + PAe. Nadeln, F. 101—103°; Pikrat, C₁₁H₁₄N₂·C₆H₅O₇N₃, aus A. gelbe Krystalle, F. 190°. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 307—10. 1924. Edgbaston, Univ. of Birmingham.) HA.

Frederick George Soper, Die Hydrolyse der *p*-Toluolsulfonchloramide in Wasser. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 768; C. 1924. II. 318.) Die Hydrolyse von *p*-Toluolsulfondichloramid (I) erfolgt im Sinne der Gleichungen:



p-Toluolsulfonmonochloramid (II) konnte nicht isoliert werden, da sich beim Ansäuern seines Na-Salzes, Chloramin-T, sofort I ausschied. Seine Existenz in Lsg. konnte aber wie folgt bewiesen werden. Die jodometr. meßbare Löslichkeit von I setzt sich zusammen aus den Konz. von undissoziiertem I, HClO u. II. Erfolgte der Zerfall von I nach $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 + 2\text{HClO}$, so müßte die Löslichkeit in W. bei Ggw. von Toluolsulfonamid (III) abnehmen; sie stieg aber von $0,6720 \times 10^{-3}$ -n. auf $2,93 \times 10^{-3}$ -n. bei 25°, was nur durch B. von II zu erklären ist. Da I zu wl. in W. ist, um eine Phasentrennung zu ermöglichen, HClO sich elektrometr. nicht bestimmen läßt, wurden die Hydrolysenkonstanten durch Verb. zweier unabhängiger Versuchsreihen ermittelt, nämlich a) Bestst. der Löslichkeit von I in wss. Lsgg. von III u. b) Bestst. des freien Cl₂ in salzsauren Lsgg. von Chloramin-T; a) wurde direkt jodometr., b) durch Durchsaugen einer gemessenen Luftmenge durch die Lsg. u. Auffangen der Gase in KJ ausgeführt. Die 1. u. 2. Hydrolysenkonstante von I ergaben sich so zu $4,9 \times 10^{-8}$ bzw. $8,0 \times 10^{-7}$. Bestst. der Löslichkeit von I in verd. HCl bestätigten die erhaltenen Resultate. — II dürfte ein Gemisch von $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NHCl}$ u. $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2\text{H} : \text{NCl}$ sein, Chloramin-T das Salz der zweiten Form. Die Konz. von II wurde stets als die Summe beider Formen gerechnet, da das Gleichgewicht sich schnell einstellt: aus Chloramin-T u. HCl u. aus III u. HClO bereitete Lsgg. ergaben ident. Hydrolysenwerte. Die Zus. angesäuertes Lsgg. von Chloramin-T wurde berechnet; seine Konz. beeinflußt die der HClO nicht. — Das verwandte W. wurde durch Dest. des gewöhnlichen dest. W. über alkal. KMnO_4 gewonnen; es zeigte einen hohen Reinheitsgrad, HClO veränderte darin seinen Titer in 14 Tagen nicht. Chloramin-T, Krystalle mit 3H₂O aus verd. wss. NaOH. Die salzsaure wss. Lsg. ist 14 Tage vollkommen titerbeständig. I aus III in Eg. u. überschüssigem Chlorkalk. Spuren von III wurden durch Schütteln mit W. bis zur Titerkonstanz entfernt. III, Krystalle aus Eg., F. 137°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1899—1910. 1924. Bangor [Wales], Univ.)

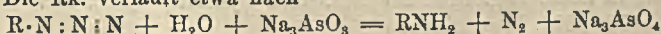
HERTER.

Mario Passerini, Über die Isonitrile. XI. Reaktion des Phenylisonitrils mit den Anilinderivaten der aromatischen o-Oxyaldehyde. (X. vgl. Gazz. chim. ital. 54. 633; C. 1924. II. 2651.) Über den Verlauf der Rk. des Phenylisonitrils (I) mit dem β -Naphthol (vgl. Gazz. chim. ital. 54. 184; C. 1924. II. 467) stellt Vf. fest, daß das Phenylisonitril nicht in der Form $(\text{R} \cdot \text{N} : \text{C})_2$ reagiert, sondern daß die Rk. in zwei Stufen verläuft. In der ersten Phase addiert das β -Naphthol ein Mol. Isonitril unter B. des Anilideriv. des 2-Oxy-1-naphthylaldehyds (II), das alsdann mit einem zweiten Mol. Isonitril das Dianilideriv. des 2-Oxy-1-naphthylglyoxals bildet. — Dianilideriv. des 2-Oxy-1-naphthylglyoxals, $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, aus I u. II, F. 169—170°. — Dianilideriv. des o-Oxyphenylglyoxals, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$, aus I u. Salicylidenanilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$), gelbe Nadeln aus A., F. 150—152°, ll. in Ä., Chlf. u. Aceton. — Diphenylhydrazon des o-Oxyphenylglyoxals, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_4$, orangefarbige Krystalle aus A., F. 198°. (Gazz. chim. ital. 54. 667—71. 1924. Florenz, Ist. di Studi sup.) ZANDER.

A. Gutmann, Über die Einwirkung von tertiären Natriumarsenit auf Azidverbindungen. Auf Salze der N₃II wirkt Na₃AsO₃ nicht ein; auf Chlor- bzw. Jodazid schon in der Kälte nach



Die Oxydation zu Arsenat erfolgt unter intermediärer B. von Hypohalogeniten. Die Beständigkeit der Azidgruppe steht mit der Konstitutionsformel nach CURTIUS im Einklang. — Bei den organ. Azidoverbb. dagegen bleibt die Azidgruppe nicht erhalten. Die Rk. verläuft etwa nach



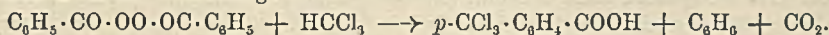
u. spricht für die Thielesche Konstitutionsformel. *Benzoylazid* zerfällt so in N_2 , NH_3 u. Benzoesäure; *p-azidobenzolsulfonsaures Phenylhydrazin* in N_2 , sulfanilsaures Na u. Phenylhydrazin; *Phenylazid* — als Ausnahme schon in der Kälte — unter starker Wärmentwicklung in N_2 u. Anilin. — Die Verss. werden ausgeführt, indem die Reaktionssubstanz in alkoh. Lsg. in eine wss. von Natriumarsenit eingetragene wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1956—58. 1924.) TRÉNEL.

Harold Gordon Rule und **Thomas Ramsay Paterson**, *Einfluß von Substituenten auf chemische und physikalische Eigenschaften: die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen substituierten Benzoesäureanhydriden und einem aliphatischen Alkohol*. (Vgl. RULE, Journ. Chem. Soc. London 125. 1121; C. 1924. II. 641.) Es wurde die Esterifizierungsgeschwindigkeit festgestellt bei Einw. von A. auf *Benzoesäureanhydrid*, sowie auf die *m-NO₂*-, *o-Cl*-, *o,m,p-OCH₃* u. *o,m,p-CH₃* substituierten Anhydride, ferner bei der Einw. von *Cetylalkohol* in Bzl. auf die *o*-, *m*-, *p*-substituierten *NO₂*- u. *Cl-Derivv. des Anhydrids*. Aus den Tabellen des Originals ergibt sich, daß der Einfluß von Substituenten auf die Geschwindigkeit der Veresterung ausgedrückt werden kann durch die Reihenfolge $NO_2 > Cl > (H, OCH_3) > CH_3$. Diese Reihenfolge entspricht der von MICHAEL u. OECHSLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 317 [1909]) bei Veresterung der freien Benzoesäure mittels CH_3OH erhaltenen. Aus den Unterss. anderer Autoren ergibt sich, daß der Einfluß von Substituenten auf die Reaktionsfähigkeit von Benzolderivv. annähernd durch die Reihenfolge NO_2 , $COOH$, Halogene, (H, OCH_3) , CH_3 wiedergegeben werden kann; mit Ausnahme der relativen Stellung von H u. OCH_3 ist diese Reihe in Übereinstimmung mit den DE.DE. monosubstituierter Benzol- u. Paraffinderivv. sowie der Stärke aliph. u. o-substituierter Benzoesäuren. Tabelle über den Einfluß von Substituenten auf chem. u. physikal. Eigenschaften im Original. Die Stellung eines Substituenten beeinflußt die Eigenschaften der Verb.; so ist $k_m > k_p$ u. k_o für die Substituenten CH_3 , OCH_3 , Cl, dagegen ist bei Anwesenheit der NO_2 -Gruppe $k_m < k_p$.

Versuche. Neu dargestellt wurden folgende Anhydride: *p-Chlorbenzoesäureanhydrid*, $C_{14}H_9O_3Cl_2$, durch Erhitzen des Säurechlorids mit dem Na-Salz der Säure; aus Bzl. Tafeln. F. 194,8°, wl. in k., l. in h. organ. Mitteln. — *m-Chlorbenzoesäureanhydrid*, aus dem Säurechlorid in Toluol + P_2O_5 ; aus Bzl. oder Toluol. Tafeln. F. 95,5°, aus A. oder PAe. Nadeln; wl. in Lg. — *o-Chlorbenzoesäureanhydrid*, Darst. analog vorigem; aus PAe. Nadeln, F. 73,6°. — *o-Methoxybenzoesäureanhydrid*, $C_{10}H_{11}O_5$, aus o-Methoxybenzoylchlorid durch Schütteln mit Na_2CO_3 u. Pyridin; aus PAe. Nadeln, F. 72,4°, ll. in Bzl. u. Chlf. — *m-Methoxybenzoesäureanhydrid*, aus dem Chlorid mittels P_2O_5 ; aus PAe. Tafeln, F. 66,6°; l. wie voriges. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2155—63. 1924. Edingburgh, Univ.) HAB.

S. C. J. Olivier, *Bemerkung zur elektrochemischen Reduktion der 2,6-Dibrombenzoesäure*. Von den halogensubstituierten Benzoesäuren hat sich nach den Verss. von METTLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2933; C. 1906. II. 1413) nur bei den J-substituierten Säuren die n. Red. zu den entsprechenden Halogenbenzylalkoholen durch elektrochem. Red. an Pb-Elektroden durchführen lassen. Zwecks Darst. des 2,6-Dibrombenzylchlorids über den entsprechenden Benzylalkohol versuchte Vf. die elektrochem. Red. der 2,6-Dibrombenzoesäure. Während der Red. wurde eine starke Entw. von HBr beobachtet u. im Ä.-Auszug konnte nach vollendeter Red. nur o-Brombenzylalkohol, C_7H_7OBr , F. 79°, als Rk.-Prod. isoliert werden. Reduziert man o-Brombenzoesäure unter den gleichen Bedingungen, so wird derselbe o-Brombenzylalkohol erhalten. Ein in 6-Stellung zum Carboxyl eingeführtes Br wirkt somit auf das in 2-Stellung sitzende Br auflockernd, so daß es leichter eliminiert wird. Durch Na-Amalgam wird die 2,6-Dibrombenzoesäure nicht reduziert, wenn man in saurer Lsg. arbeitet; in alkal. Lsg. wird der Bzl.-Kern hydriert. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 872—73. 1924. Wageningen.) HORST.

J. Böeseken und H. Gelissen, *Die Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. (Neue Synthesen der ω -Trichlortoluylsäuren.)* Kocht man Benzoylperoxyd mit einem Überschuß von CCl_4 auf dem Wasserbad während 8 Stdn., so ist nach Entweichen von CO_2 u. Phosgen schließlich alles Peroxyd verschwunden. Beim Abkühlen erhält man ω -Trichlor-*p*-toluylsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_3$ (I), Blättchen, F. 194—195°, aus Chlf., l. in A., Ä. u. Bzl. Daraus mit alkoh. KOH (5 Stdn.), Terephthalsäure. In der Mutterlauge von I wurde Hexachloräthan nachgewiesen, außerdem Chlorbenzol u. o-Phthalsäure. — Wirkt Chlf. auf Benzoylperoxyd, so ist der Verlauf der Rk. analog. Es bildet sich in der Hauptsache I u. Bzl. nach der Gleichung:



Durch Einw. von Benzoylperoxyd auf trockenes Bzl. erhielten Vff. Benzoessäure, CO_2 u. Diphenyl. Nimmt man anstatt Benzoylperoxyd *p*-Chlorbenzoylperoxyd oder *m*-Nitrobenzoylperoxyd, so erhält man *p*-Monochlordiphenyl oder andere monosubstituierte Prodd., die sich auf diesem Wege sehr gut darstellen lassen. (Rec. trav. chim. Pays Bas 43. 869—71. 1924. Delft, Univ.) HORST.

George Senter und Allan Miles Ward, *Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung. VIII. Der Einfluß des Lösungsmittels auf das Vorzeichen des Umwandlungsprodukts von β -Oxy- β -phenylpropionsäuren in β -Brom- β -phenylpropionsäuren.* (VII. vgl. SENTER, DREW u. MARTIN, Journ. Chem. Soc. London 113. 151; C. 1919. I. 513.) Die Überführung der β -Oxy- in die β -Brom- β -phenylpropionsäuren wurde mittels HBr bewirkt. Als Lösungsmm. wurden angewandt: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Essigester, Chlorameisenester, Ä., Chlf., Nitromethan, Nitrobenzol u. Dichloressigsäure. Alle Bromsäuren zeigten entgegengesetzte Drehung wie die Oxy Säuren, aus denen sie hergestellt wurden; die Größe der Drehung variierte je nach Art des Lösungsm. u. der sonstigen Versuchsbedingungen. Die vorliegenden u. früheren Unterss. zeigen, daß Waldensche Umkehrung durch Wechsel des Lösungsm. eintritt bei den Verbb., bei denen die C_6H_5 - u. COOH -Gruppe gleichzeitig an das α -C-Atom gebunden sind; ist nur eine dieser Gruppen an das α -C-Atom gebunden, so tritt keine Umkehrung ein. Bei den vorliegenden Verss. hat sich ergeben, daß HBr bei der B. der Bromsäure (eventuell auch noch nach ihrer Entstehung) katalyt. racemisierend wirkt.

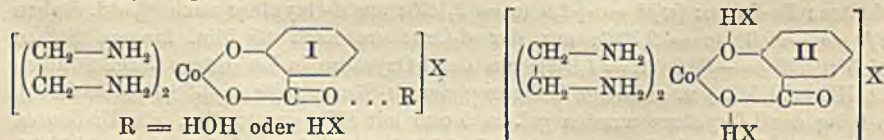
Versuche. Die Spaltung der *d,l*- β -Oxy- β -phenylpropionsäure in die beiden akt. Formen wurde mittels Morphin durchgeführt. *l*-Säure, F. 115—116°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = -19,8^\circ$ in A. ($c = 4,726$, $l = 2$); *d*-Säure, F. 116°, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +19,8^\circ$. — Darst. der β -Brom- β -phenylpropionsäuren. War HBr in dem angewandten Lösungsm. ll., so wurde dieses mit HBr gesätt. u. zu der akt. Oxy Säure so viel hiervon zugegeben, daß eine ca. 10%ig. Lsg. entstand. In den anderen Fällen wurde eine 5%ig. Lsg. der Oxy Säure dargestellt, die dann mit HBr gesätt. wurde. Die Drehungswerte wurden in A., im 2 dm-Rohr mit gelbem Hg-Licht festgestellt. — I. Lösungsm. Ameisensäure: Die aus der *l*-Oxy Säure nach $\frac{1}{2}$ -std. Stehen der Mischung erhaltene Bromsäure hatte $[\alpha]^{15} = +24,4^\circ$ ($c = 2,130$); Br-Säure nach 4-tägigem Stehen isoliert $[\alpha]^{18.5} = +13,3^\circ$ ($c = 2,069$); durch Lösen der Oxy Säure in HCOOH , darauf Sättigung mit HBr u. sofortige Isolierung der Br-Säure: $[\alpha]^{15} = +9,7^\circ$ ($c = 2,118$). — II. Lösungsm. Essigsäure: Aus *l*-Oxy Säure nach 4-tägigem Stehen erhaltene Br-Säure: $[\alpha]^{17} = +1,9$ ($c = 2,162$); aus *d*-Oxy Säure nach $\frac{1}{2}$ -std. Stehen $[\alpha]^{18} = -59,3^\circ$ ($c = 2,303$); aus der *d*-Oxy Säure nach 65 Min. langem Stehen bei 5°: $[\alpha]^{20} = -65,2^\circ$ ($c = 1,849$); aus der *l*-Oxy Säure in Essigsäure durch Sättigen mit HBr (20 Min.) u. sofortige Isolierung der Br-Säure: $[\alpha]^{15} = +28,1^\circ$ ($c = 0,998$). Je 0,5 g der *l*-Oxy Säure wurden gel. in 5 ccm mit HBr gesätt. Eg., die Br-Säuren hatten nach $\frac{1}{2}$ -std. Aufbewahren bei 45, 35, 25 u. 15° folgende $[\alpha]$ -Werte: $+13,3^\circ$,

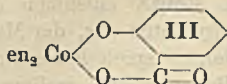
+27,6°, +40,0° u. +42,5°. — III. Lösungsm. Propionsäure: Br-Säure aus l-Oxysäure nach $\frac{1}{2}$ -std. Stehen bei 25°: $[\alpha]^{14} = +47,2^\circ$, aus d-Oxysäure nach 4-tägigem Stehen $[\alpha]^{19,5} = -8,4^\circ$ ($c = 2,141$). — IV. Buttersäure ($n + i$). Br-Säure aus d-Oxysäure nach 2-tägigem Stehen: $[\alpha]^{17} = -12,4^\circ$. Es hatten sich bei der Rk. 2 Schichten gebildet; die obere lieferte beim Eingießen in W. die Br-Säure, die untere noch esterartig, wahrscheinlich war der Buttersäureester der β -Oxysäure entstanden. — V. Dichloressigsäure: Aus l-Oxysäure nach 16std. Stehen erhaltene Br-Säure: $[\alpha]^{20} = +1,1^\circ$ ($c = 1,888$). — VI. Essigester. Aus d-Oxysäure nach 24 Stdn.: $[\alpha] = -10,1^\circ$ ($c = 2,226$). — VII. Chlorkohlensäureester. Aus l-Oxysäure nach 2 Stdn.: $[\alpha]^{20} = +13,5^\circ$ ($c = 2,037$). — VIII. Äther. Aus d-Oxysäure nach 10-std. Stehen: $[\alpha] = -0,49^\circ$. — IX. Chlf. Aus d-Oxysäure nach 20 Stdn.: $[\alpha]^{22} = -13,9^\circ$ ($c = 1,760$). — X. Nitromethan. Aus l-Oxysäure nach 3 Stdn.: $[\alpha]^{10} = +0,59^\circ$ ($c = 1,692$). — XI. Nitrobenzol. Aus l-Oxysäure nach 5 Stdn. erhaltene Br-Säure: $[\alpha]^{10} = +11,4^\circ$ ($c = 1,716$). (Journ. Chem. Soc. London 125. 2137—44. 1924. London, Univ., BIRKBECK Coll.) HA.

L. Vanino und F. Herzer, *Zur Darstellung des Acetylsalicylsäureperoxyds*. (Vgl. VANINO u. UHLFELDER, Pharm.-Ztg. 47. 847 [1902].) Genanntes Peroxyd wird in 39%ig. Ausbeute erhalten, wenn 60 ccm Perhydrol (+ wenig Pyridin), die in einer Kältemischung sich befinden, allmählich unter gutem Rühren mit 10 g Acetylsalicylsäurechlorid in wenig Aceton versetzt werden. Aus Bzl. oder k. Chlf. mit Gasolin gefüllt F. 109—110°; das Umkrystallisieren mit A. führt bisweilen zur Abspaltung von O₂. Verpufft beim Erhitzen; mit FeCl₃ keine Violettfärbung. (Arch. der Pharm. 262. 441—42. 1924.)

HABERLAND.

Gilbert T. Morgan und J. D. Main Smith, *Untersuchungen über Restaffinität und Koordination*. Teil 22. *Optisch aktive Salicylatokobaltdiäthylendiammine*. (21. vgl. MORGAN u. TUNSTALL, Journ. Chem. Soc. London 125. 1963; C. 1924. II. 2477.) Die rac. Verb. [Salicy. Co. 2en]X wurden auf folgende Arten dargestellt: 1. durch Ersatz von NH₂ durch Äthylendiamin in den Verb. [Salicy. Co. 4NH₂]X; 2. durch Oxydation von Kobaltosalzen mit H₂O₂ in Ggw. von Äthylendiaminhydrat u. Salicylsäure; 3. aus den Verb. [en₂ CoCl₂]X, [en₂ CoH₂O, OH]X₂ oder [en₂ Co(OH)₂]X durch Kernsubstitution. Die Spaltung der rac. Verb. gelang mittels d- u. l-Campher-sulfonsäure. Die Isolierung der opt.-akt. Verb. geschieht am besten durch Zugabe von HgCl₂ oder HgBr₂, das Hg-Salz der rac. Form fällt sofort aus, u. aus dem Filtrat können die opt.-akt. Formen durch fraktionierte Krystallisation isoliert werden. Die opt.-akt. Mercurihaloidsalze sind, im Gegensatz zu den entsprechenden Salzen der Oxalato- u. Malonatoreihe sehr beständig. Die *Salicylatodiäthylendiamminsalze* zeigen große Ähnlichkeit mit den früher (vgl. MORGAN u. SMITH, Journ. Chem. Soc. London 123. 1096; C. 1923. III. 1267) dargestellten Salicylatotetramminsalzen, sie sind jedoch in W. u. wss. A. leichter l. als letztere; auch bzgl. der Hydratation der n. u. sauren Salze ergeben sich zwischen beiden Ähnlichkeiten. Der Umstand, daß nur 1H₂O oder 1HX in das komplexe Kation eintritt, bestätigt die früher (MORGAN u. SMITH, l. c.) ausgesprochene Vermutung, daß diesen Salzen Konst. I u. nicht II zukommt. In Analogie hierzu muß geschlossen werden, daß die ähnlich konstituierten *Oxoniumsalze* der α -u. γ -Pyrone HX koordinativ an den Carbonyl-O gebunden enthalten.





Versuche. Rac. n. Salicylatoäthylendiamminkobaltisalze: *Chloriddihydrat*, $C_{11}H_{20}O_3N_4 \cdot ClCo \cdot 2H_2O$ ($YCl(H_2O)_2$; $Y = III$), aus 41 g *trans*-Dichlorodiäthylendiamminkobaltichlorid + Ag_2O (aus 48 g $AgNO_3$) in 100 cem W.; das Filtrat, das cis-

Dihydroxochlorid enthält, wird mit 19,7 g Salicylsäure versetzt; beim Eindampfen krystallisiert die am Ende genannte *Disalicylatoverb.* zunächst aus, aus dem Filtrat erhält man das Chloriddihydrat; aus h. W. purpurrote Tafeln, die bei 100° $1H_2O$ abgeben; ll. in W. mit dunkelroter Farbe, Lsg. reagiert neutral; mit $AgNO_3$ fällt $AgCl$ aus; mit $FeCl_3$ keine Färbung; mit w. 5-n. HNO_3 entsteht die für die Salicylatokobaltamine charakterist. grüne Färbung; der Salicylsäurerest ist aus der Verb. nur durch h. konz. Säuren oder Alkalien zu entfernen. — *Carbonatdihydrat*, $C_{23}H_{40}O_9N_6Co_2 \cdot 2H_2O$ ($Y_2CO_3[H_2O]_2$), aus wss. Lsg. des vorigen + Ag_2CO_3 ; aus verd. A. violett-rote rhomb. Tafeln, wl. in k. W., die dunkelrote Lsg. reagiert gegen Methylorange und Bromphenolblau alkal. u. gibt mit Ca-, Hg- u. Ag-Salzen Ndd. — *Nitrattrihydrat*, $C_{11}H_{20}O_6N_6Co \cdot 3H_2O$ ($YNO_3[H_2O]_3$), aus voriger Verb. + 2-n. HNO_3 , aus Gemisch von A.-Aceton-Ä. dunkelrote Nadeln, an Luft rasch zerfließend. — *Mercurichloridhydrat*, $C_{11}H_{20}O_3N_4Cl_3CoHg \cdot H_2O$ (I R = HOH, X = $HgCl_2$), aus dem Chlorid + $HgCl_2$ oder durch Mischen gesätt. Lsgg. der l- u. d-Verb. als purpurrote Tafeln oder Nadeln, wl. in W., l. in äquivalenter Menge 5-n. HCl. — *Mercuribromidhydrat*, $C_{11}H_{20}O_3N_4Br_3CoHg \cdot H_2O$ (I, R = HOH, X = $HgBr_3$), aus h. W. purpurrote Nadeln, wl. in w. 10-n. HCl, durch 33-n. HCl Zers. zu Salicylsäure u. *trans*-Dibromdiäthylendiamminkobaltidibromid. — *Mercurijodidhydrat*, $C_{11}H_{20}O_3N_4J_3CoHg \cdot H_2O$, dunkel purpurrote Nadeln, swl. in W.

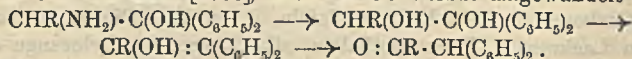
Opt.-akt. Salicylatodiäthylendiamminkobalticamphersulfonate, $YC_{10}H_{16}O_4S(H_2O)_2$; [$Y = III$]. *d*-Camphersulfonat der l-Base, $C_{21}H_{36}O_7N_4SCo \cdot 2H_2O$, durch Zugabe eines Gemischs von 15 cem A. + 15 cem Ä. + 30 cem Aceton zu einer Lsg. von 10,9 g des rac. Carbonats + 7 g *d*-Camphersulfonsäure in 15 cem W.; hellrote Tafeln; $[\alpha]_{D708} = -41,3^\circ$. — *l*-Camphersulfonat der d-Base, B. analog vorigem aus l-Camphersulfonsäure, $[\alpha]_{D703} = +33^\circ$. — *l*-Salicylatodiäthylendiamminkobaltimercurichloridhydrat, $C_{11}H_{20}O_3N_4Cl_3CoHg \cdot H_2O$ (I, R = HOH, X = $HgCl_3$), aus vorigem + $HgCl_2$; aus h. W. purpurrote Prismen, leichter l. in W. als die rac. Verb., $[\alpha]_{D708} = -46^\circ$. — *d*-Salicylatodiäthylendiamminkobaltimercurichloridhydrat, $[\alpha]_{D708} = +45^\circ$. — *l*-Mercuribromidhydrat, $C_{11}H_{20}O_3N_4Br_3CoHg \cdot H_2O$ (I, X = $HgBr_3$, R = HOH), dunkel purpurrote bis schwarze Tafeln, $[\alpha]_{D708} = -38^\circ$. — *d*-Mercuribromidhydrat, $[\alpha]_{D708} = +38^\circ$. — Rac. saure Salicylatodiäthylendiamminkobaltisalze: *Saures Dichlorid*, $C_{11}H_{20}O_3N_4CoCl_2H \cdot 3H_2O$ ($YHCl_2[H_2O]_3$), aus 8 g des n. Chlorids in 4 cem W. + 1 cem 10-n. HCl durch Zugabe von gleichen Voll. A. + Aceton + Ä.; scharlachrote Tafeln, luftbeständig, ll. in W., Lsg. reagiert sauer; in wenig W. oder wss. Pyridin gel. geht die Farbe der Lsg. von scharlach nach carminrot über, das n. Chlorid scheidet sich allmählich ab. — *Saures Dinitrat*, $C_{11}H_{20}O_3N_4Co(NO_2)_2H$, dunkelrote, luftbeständige Tafeln, ll. in W. — *Saures Carbonat*, $C_{11}H_{20}O_3N_4CoHCO_3$, durch Zugabe von Aceton zu einer mit CO_2 gesätt. Lsg. des n. Carbonats in W., hellrote Tafeln, l. in W. Die dunkelrote Lsg. ist neutral gegen Lackmus u. Phenolphthalein, alkal. gegen Methylorange oder Bromphenolblau; Ndd. mit Ca- oder Hg-Salzen entstehen nur nach dem Kochen. — *Disalicylatodiäthylendiamminkobaltisalicylat*, $C_{25}H_{38}O_9N_4Co = [en_2 Co(C_7H_5O_3)_2] \cdot C_7H_5O_3$, hellviolettrote Nadeln, unl. in W., mit $FeCl_3$ purpurrote Färbung, mit w. HNO_3 keine Grünfärbung; durch sd. konz. HCl Spaltung in Salicylsäure u. *trans*-Dichlorodiäthylendiamminkobaltichlorid. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1996 bis 2004. 1924. Edgbaston, Univ. of Birmingham.)

HABERLAND.

Karl Thomas und Fritz Bettzieche, Über die Einwirkung von Grignard-VII. 1.

reagens auf Aminosäuren. I. Aus Aminosäureestern u. RMgX entstehen tert. Aminoalkohole. Vorteilhafter geht man von den Esterchlorhydraten aus, der Mehrverbrauch an RMgX — man nimmt zwischen 5 u. 9 Mol. — spielt keine Rolle. Die leichter l. Aminoalkohole werden zweckmäßig als N-Benzoylverb. isoliert. — 2-Amino-1,1-diphenyläthanol-(I), $C_{14}H_{15}ON = CH_2(NH_2) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. 1. Aus Glykokolläthylester u. C_6H_5MgBr . Ausbeute 60%. 2. Aus Glykokollesterchlorhydrat (I). Ausbeute 68%. Nach Zers. mit verd. HCl Ausfällung mit NH_3 . Rhomb. Nadeln aus W., F. 110—111°, ll. in A., Bzl. — N-Benzoylverb., $C_{21}H_{19}O_2N$. Nadeln aus A., F. 182°, wl. in Ä. — 2-Amino-1,1-diäthyläthanol-(I). 1. Aus I u. C_2H_5MgBr . Die alkal. gemachte Fl. wird mit Dampft dest., das Destillat mit HCl eingedampft. Isolierung des freien Aminoalkohols daraus liefert mit großen Verlusten ein wenig reines Prod. Besser wird das rohe Chlorhydrat übergeführt in die N-Benzoylverb., $C_{13}H_{19}O_2N$. Ausbeute 58%. Nadeln, F. 104°, ll. in A., zl. in Ä., wl. in Bzl. 2. Aus Glykokollester. Ausbeute an Benzoylverb. 62%. — 2-Amino-1,1-dibenzyläthanol-(I), $C_{16}H_{19}ON$. Aus I u. C_7H_7MgBr . Ausbeute 49,2%. Krystalle aus A., F. 115 bis 116°. — 2-Amino-1,1-diphenylpropanol-(I), $C_{16}H_{17}ON = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. 1. Aus Alaninester u. C_6H_5MgBr . Ausbeute 59%. 2. Aus Alaninesterchlorhydrat (II). Ausbeute 67%. Blättchen aus A., F. 104—105°, ll. außer in PAe. Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}ONCl$, Nadeln aus A., F. 210—215° (Zers.). — 2-Amino-1,1-diäthylpropanol-(I). 1. Aus Alaninester u. C_2H_5MgBr . Die alkal. gemachte u. vom $Mg(OH)_2$ abgesaugte Fl. wird ohne weiteres benzoilyliert. N-Benzoylverb., $C_{14}H_{21}O_2N$. Ausbeute 52%. Rhomb. Nadeln aus A., F. 104—105°, ll. in A., zl. in Ä., Bzl., wl. in W. 2. Aus II. Ausbeute 55%. — 2-Phenyl-2-amino-1,1-diphenyläthanol-(I), $C_{20}H_{19}ON$. Aus Phenylglykokollesterchlorhydrat u. C_6H_5MgBr . Isolierung über das Chlorhydrat (F. 234—236°). Ausbeute 72%. Blättchen, F. 154° (korr.), wl. in A., zl. in Ä., ll. in Bzl. — 2-Phenyl-2-amino-1,1-diäthyläthanol-(I), $C_{12}H_{19}ON$. Mit C_2H_5MgBr . Ausbeute 65%. Monokline Nadeln, F. 93—95°, ll. außer in W. Chlorhydrat, $C_{12}H_{20}ONCl$, aus A., F. 214—215°. — N-Benzoylverb., $C_{10}H_{23}O_2N$. Rhomb. Nadeln aus A. + W., F. 173° (korr.), wl. in Ä., Bzl. — 2-Phenyl-2-amino-1,1-dibenzyläthanol-(I), $C_{22}H_{23}ON$. Mit C_7H_7MgBr . Ausbeute 61%. Blättchen aus A., F. 125—126° (korr.). — 2-Benzyl-2-amino-1,1-diphenyläthanol-(I), $C_{21}H_{21}ON$. Aus Phenylalaninesterchlorhydrat u. C_6H_5MgBr . Ausbeute 69%. F. 144—145° (korr.). Chlorhydrat, $C_{21}H_{22}ONCl$, aus A., F. 227—228° (korr.). — 2-Benzyl-2-amino-1,1-dibenzyläthanol-(I), $C_{23}H_{25}ON$. Mit C_7H_7MgBr . Ausbeute 58%. F. 129—130°. — 2-Benzyl-2-amino-1,1-diäthyläthanol-(I). Mit C_2H_5MgBr . Gelbliches viscoses Öl, Kp_{16} 145—148°. — N-Benzoylverb., $C_{20}H_{25}O_2N$. Nadelbüschel, F. 135°, ll. in A., Bzl., wl. in PAe. (Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 244—60. 1924.) LINDENBAUM.

Karl Thomas und Fritz Bettzieche, Über die Einwirkung von Grignardreagenzien auf Aminosäuren. II. Überführung der 2-Amino-1,1-diphenyläthanol-(I) in 1,1-Diphenyläthanone-(2). (I. vgl. vorst. Ref.). Die vorst. beschriebenen tert. Diphenyl- u. Dibenzylaminole sind gegen Alkali weitgehend beständig, letztere auch gegen Säuren, während erstere von diesen wie die Glykole von STOERMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2288 [1906]) leicht in CO-Verb. umgewandelt werden:



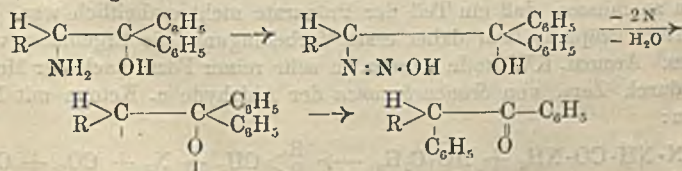
Vielleicht kann die Rk. auch nach Art der Pinakolinumlagerung von MEERWEIN (LIEBIGS Ann. 419. 121; C. 1920. I. 153) erklärt werden, obwohl Radikalwanderung bisher nicht beobachtet wurde. — Diphenylacetaldehyd. Aus 2-Amino-1,1-diphenyläthanol-(I) mit sd. 15%ig. HCl (3 Stdn.). Ausbeute 90%. Azin, $C_{22}H_{24}N_2$, F. 165°. Oxim, $C_{14}H_{15}ON$, F. 118—119°. Beim Arbeiten mit konz. HCl entstehen außer einem zähen Öl sehr wenig N-freie Nadeln unbekannter Natur. — a. Diphenylaceton, $C_{15}H_{14}O$. Aus 2-Amino-1,1-diphenylpropanol-(I) mit 15%ig. HCl

(Dampfbad, 1 Stde.). Anfangs wurde wie bei STOERMER (l. c.) die labile Form, F. 45—46° aus A. + W., mit 81% Ausbeute gewonnen, später nur die stabile Form, F. 60—61°, in welche erstere beim Umkrystallisieren allmählich übergeht. Das Gemisch der beiden Formen sintert bei 45°, ist bei 58—59° klar geschm. u. schm., wieder erstarrt, bei 56—57°. Aus beiden Formen entsteht dasselbe *Oxim*, C₁₅H₁₅ON, F. 164°. — *Triphenyläthanon*, C₂₀H₁₆O = C₆H₅·CO·CH(C₆H₅)₂. Aus 2-Phenyl-2-amino-1,1-diphenyläthanol-(1) durch 8-std. Kochen mit gleichen Teilen A. u. 35%ig. HCl. Aus Eg., F. 136°. Ausbeute 75%.

Eine Lsg. von 2-Amino-1,1-diphenyläthanol in konz. H₂SO₄ scheidet allmählich Nadeln des *neutralen Sulfats* ab. Aus A. + Ä., F. 220—222°, ll. in W., A. — Werden dagegen die Lsgg. von 2-Amino-1,1-diphenylpropanol-(1), 2-Phenyl-2-amino-1,1-diphenyläthanol-(1) u. 2-Benzyl-2-amino-1,1-diphenyläthanol-(1) in konz. H₂SO₄ nach längerem Stehen in W. gegossen, so erhält man die betreffenden Ketone: a. Diphenylaceton, Triphenyläthanon u. *Diphenylmethylbenzylketon*, C₆H₅·CH₂·CO·CH(C₆H₅)₂, Nadeln aus A., F. 71°. — In konz. HNO₃ lösen sich die Diphenylaminole mit schwach brauner Farbe. Mit W. werden ölige Prodd. ausgefällt, die teils aus den entsprechenden Ketonen, teils aus Zersetzungsprodd. (z. B. Benzophenon) bestehen. — Gegen sd. NaOH (bis zu 20%ig.) sind 2-Amino-1,1-diphenyläthanol-(1), -propanol-(1) u. 2-Phenyl-2-amino-1,1-diphenyläthanol-(1) auch in Ggw. von A. sehr beständig. Die letztere Verb. wird zu einem geringen Teil gespalten, es wurden Benzophenon u. Benzoesäure festgestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 261—72. 1924.)

LINDENBAUM.

Fritz Bettzieche, *Über die Einwirkung von Grignardreagens auf Aminosäuren*. III. *Desamidierung tertiärer Aminoalkohole durch Eisessig und Natriumnitrit: Überführung in Carbonylverbindungen unter Gruppenwanderung.* (II. vgl. vorst. Ref.). Die Literaturangaben über die aus Aminoalkoholen vom Typus CHR(NH₂)·CR₂(OH) u. HNO₂ entstehenden Prodd. sind vielfach unrichtig. Vf. haben verschiedene Diphenylaminole in Eg. mit konz. NaNO₂-Lsg. behandelt u. festgestellt, daß dabei *Desoxybenzoin* u. seine Derivv. gebildet werden. — Das Prod. aus 2-Amino-1,1-diphenyläthanol-(1) ist nicht, wie PAAL u. WEIDENKAFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2062 [1906]) annehmen, ident. mit dem a. Diphenyläthylenoxyd, sondern mit *Desoxybenzoin*. — 2-Phenyl-2-amino-1,1-diphenyläthanol-(1) gibt *Triphenyläthanon*, früher als Triphenylvinylalkohol aufgefaßt (vgl. MC KENZIE u. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. London 123. 79; C. 1923. I. 925). — Aus 2-Amino-1,1-diphenylpropanol-(1) entsteht *Methyl-desoxybenzoin*, C₆H₅·CH(CH₃)·CO·C₆H₅, aus A. + W., F. 51—52°. Daß dieses nicht das Einw.-Prod. von HNO₂ auf β-Oxy-α,β-diphenylpropylamin ist, sondern das isomere a. Diphenylaceton, wurde inzwischen von MC KENZIE u. ROGER (Journ. Chem. Soc. London 125. 844; C. 1924. II. 37) berichtigt. — Das Prod. aus 2-Benzyl-2-amino-1,1-diphenyläthanol-(1) ist nicht, wie MC KENZIE u. RICHARDSON vermuten, Diphenylmethylbenzylketon (vorst. Ref.), sondern ident. mit *Benzyl-desoxybenzoin*, C₆H₅·CH(C₇H₇)·CO·C₆H₅, aus Eg., F. 120—121°. — Die Rkk. verlaufen analog den Pinakolinumlagerungen (MEERWEIN) wie folgt:



Diese Erklärung entspricht der Auffassung von MC KENZIE u. ROGER. (Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 273—78. 1924.)

LINDENBAUM.

Karl Thomas und Fritz Bettzieche, Über die Einwirkung von Grignard-reagens auf Aminosäuren. IV. Acylaminosäuren. (III. vgl. vorst. Ref.) Läßt man RMgX auf Chloride oder Ester von Benzoylaminosäuren einwirken, so entstehen Benzoylaminoalkohole, ident. mit den in der I. Mitt. beschriebenen N-Benzoylverb. Die NH-Gruppe ist indifferent gegen RMgX . Ester geben bessere Ausbeuten als Chloride u. sind auch in rohem Zustand verwendbar, die rohen Chloride dagegen nicht oder schlecht. Es wird mit einem großen Überschuß (meist 7–8 Mol.) RMgX gearbeitet. Eine geeignete Apparatur wird beschrieben (Abbildung). Die Methode scheint auch auf Polypeptide u. Peptone übertragbar zu sein. — *2-Benzoylamino-1,2-diäthyläthanol*-(1). 1. Aus reinem Hippurylchlorid (dargestellt aus Hippursäure, PCl_5 u. CH_3COCl , umkrystallisiert aus CH_3COCl) u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Ausbeute 46%. Nicht umkrystallisiertes Chlorid liefert kein krystallisierbares Prod. 2. Aus reinem oder rohem Hippursäureäthylester. Ausbeute 76 bzw. 57%. 3. Aus Hippursäureester in Anisol statt Ä. (vgl. MAJIMA u. KOTAKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3865; C. 1923. I. 323). Ausbeute 81%. — *2-Phenyl-2-benzoylamino-1,1-diäthyläthanol*-(1). 1. Aus rohem Benzoylphenylglykokollchlorid u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Ausbeute 37%. 2. Aus reinem oder rohem Benzoylphenylglykokollester. Ausbeute 82 bzw. 61%. — *2-Benzoylamino-1,1-diäthylpropanol*-(1). Aus Benzoylalaninester u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Ausbeute 78%. — *2-Benzoylamino-1,1-diphenyläthanol*-(1). Aus Hippursäureester u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Ausbeute 63%. — *2-Glycylamino-1,1-diphenyläthanol*-(1)-chlorhydrat, $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl} = \text{HCl}, \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Aus Glycylglycinesterchlorhydrat u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$. Ausbeute 66%. Aus A., F. oberhalb 200° (Zers.).

Unterwirft man die Acylaminoalkohole der Spaltung durch alkoh. NaOH oder alkoh. HCl , so erhält man neben Benzoesäure im 1. Fall Aminoalkohole, im 2. Fall NH_3 u. die betreffende CO-Verb., entsprechend den Ergebnissen der II. Mitt. In beiden Fällen haftet die Benzoylgruppe an den phenylierten Verb. merklich fester als an den äthylierten, erstere eignen sich besser zur Säurespaltung, letztere besser zur Alkalisplaltung. Bei der Säurespaltung des 2-Benzoylamino-1,1-diäthyläthanol-(1) wurde ein in Alkali unl. Zwischenprod. erhalten, das sich freiwillig wieder in das Ausgangsprod. zurückverwandelt. Es scheint, als ob Wanderung des Benzoyls vom N an den O vorläge. — Die Grignardierung der Acylaminosäureester u. Spaltung (sauer oder alkal.) der gebildeten Acylaminoalkohole kann auch ohne Isolierung letzterer in einem Arbeitsgang ausgeführt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 279–98. 1924. Leipzig, Univ.)

LINDENBAUM.

Fritz Eisenlohr und Leo Schulz, Über den molekularen Brechungskoeffizienten. Um den durch v. AUWERS u. KOLLIGS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 21; C. 1922. I. 450) erhobenen Bedenken gegen die von EISENLOHR (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 299; C. 1921. I. 566) gefundenen Gesetzmäßigkeiten des „molekularen Brechungskoeffizienten“ ($M \times n_D^{20}$) mit neuem Vers.-Material entgegenzutreten, haben Vff. die Reihe der Bzl.-KW-stoffe untersucht. Da v. AUWERS für verschiedene Bzl.-KW-stoffe je nach der Art der Darst. recht auseinandergehende E -Werte (Überschußwerte der gefundenen Zahlengrößen für den Ausdruck $M \times n_D^{20}$ gegenüber den durch Summation errechneten Werten) gefunden hat, glauben Vff. annehmen zu müssen, daß ein Teil der Präparate nicht einheitlich war. Die Darst. einwandfreier Präparate war daher erste Vorbedingung, die Ergebnisse vergleichen zu können. Aromat. KW-stoffe werden in sehr reiner Form nach der Methode von WOLFF durch Zers. von Semicarbazonen der Aldehyde u. Ketone mit Na-Äthylat gewonnen:



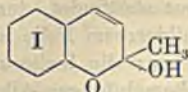
Mit diesen Standardpräparaten konnten die anderen zu den Vers. benötigten Präpp., die durch Hydrierung nach PAAL oder mittels Einw. von Na u. Alkohol

erhalten wurden, verglichen werden. Die neu gefundenen *E*-Mittelwerte für *o*, *m*- u. *p*-Methyläthylbenzol sind: +1,01, +0,92, +0,66; für *o*-, *m*- u. *p*-Methylpropylbenzol: +1,72, +0,99, +0,72; für *o*-, *m*- u. *p*-Methylisopropylbenzol: +1,67, +0,93, +0,69. Sie werden mit den älteren von v. AUWERS gefundenen Angaben verglichen. Verzweigung der Seitenkette übt nach Ansicht der Vff. keinen Einfluß auf die Erniedrigung des *E*-Wertes aus. Die Länge der Seitenketten (von der Sonderstellung des Methyls abgesehen) gibt sich im *E*-Wert zu erkennen, wie für die Substituenten $R = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, sek.-Amyl u. tert.-Amyl erwiesen ist. Die Beziehung zwischen Länge der Kette (Mol. Gew. des Substituenten) u. dem *E*-Wert gibt für den Quotienten $E/\text{Mol.-Gew.}_R$ eine stetig fallende Reihe (sek.- $\text{C}_5\text{H}_{11} = 1,01$, tert.- $\text{C}_6\text{H}_{13} = 0,85$, $n\text{-C}_7\text{H}_{15} = 0,8$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17} = 0,77$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33} = 0,68$); für den Quotienten aus *E* u. dem Mol.-Gew. der ganzen Verb. erhält man jedoch für diese Reihe nahezu konstante Größen von $R = \text{sek.-C}_5\text{H}_{11}$ ab, was auf ein stetes Anwachsen von *E* von einer bestimmten Größe des Substituenten ab deutet. Für die niederen Glieder bleiben die früher ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten in Geltung. Der Brechungsexponent läßt sich im Zusammenhang mit den früher gefundenen Substitutionseinflüssen für die hier besprochenen KW-stoffe voraus berechnen. Für das Isodurolo (1,3,4,5-Tetramethylbenzol) wurde *E* zu +3,31 Einheiten gefunden. Die Nachprüfung dieses Wertes mit den früheren Substitutionsregeln ergab je nach dem gewählten Weg zwei verschiedene rechnerische Größen. Für den Spezialfall, daß eine Methylgruppe in Di-ortho, bezw. Di-meta-Stellung eintritt, ist jeweils ein um 0,3 Einheiten verminderter Wert einzusetzen. Bei fehlender *p*-ständiger Gruppe tritt diese Sonderregel nicht in Kraft.

Versuche: Äthylbenzol, C_8H_{10} , Darst. aus dem Semicarbazon des Acetophenons mit Na-Äthylat im Autoklaven während $7\frac{1}{2}$ Stdn. bei 195–205°. Kp. 135–136°. $E = +0,32$. Ausbeute 40%. — *n*-Heptylbenzol, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}$. Aus dem Semicarbazon des Hexylphenylketons (F. 119°), Kp. 145–145,2°; $E = +0,80$, die Zers. des Semicarbazons erfolgte in diesem Falle wie bei den folgenden KW-stoffen durch 8–10-std. Erhitzen auf 200–210° unter Verwendung von über Ca dest. A. Das Äthylat wurde im Glasrohreinsatz des Autoklaven unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit hergestellt u. hierzu das Semicarbazon gegeben. — *n*-Octylbenzol, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$, Benzylchlorid u. Önanthaldehyd wurden zu Heptylphenylcarbinol (Kp.₁₅ 162–166°) kondensiert, dieser zu Heptylphenylketon (Kp.₁₅ 164–166°) oxydiert. Das Semicarbazon (F. 202°) liefert nach der Zers. das *n*-Octylbenzol, Kp. 264–265°, $E = +0,87$. — Cetylbenzol, $\text{C}_{22}\text{H}_{38}$, Kp. 235–237°, $E = +1,54$. — *o*-Äthyltoluol, C_9H_{12} ; die als Ausgangsmaterial für die disubstituierten Bzl-KW-stoffe dienenden drei Bromtoluole wurden nach FITTIG u. GLINZER (LIEBIGS Ann. 169. 5 [1874]) dargestellt. Durch 5-maliges Ausfrieren der *o-p*-Mischung wurde das reine *p*-Bromtoluol erhalten. Der Rückstand wurde mit trockenem Bzl. versetzt u. 10 Tage über Na stehen gelassen. Nach endgültiger Rektifikation dest. das reine *o*-Bromtoluol bei 181–182°. Mit Acetaldehyd lieferte das *o*-Bromid zunächst Methyl-*o*-tolylcarbinol (I) (Kp.₂₀ 107,8–108°), das zum Keton (Kp.₁₀ 89–92°) oxydiert wurde. Aus dem Semicarbazon (F. 177 bis 178°) wurde das *o*-Äthyltoluol vom Kp. 163,7–163,9° gewonnen, $E = +1,6$. — Styrol, durch Dest. von I über Kaliumpyrosulfat, Kp. 162,5°, $E = +1,62$. — *m*-Äthyltoluol, C_9H_{12} , Äthyl-*m*-tolylcarbinol (Kp.₂₅ 115°) wurde zum Keton oxydiert (Kp.₃₀ 127,5–128,0°). Aus dem Semicarbazon (F. 190°) wurde der KW-stoff gewonnen, Kp. 159,2–159,8°; $E = +0,92$. — *p*-Äthyltoluol, C_9H_{12} , aus Methyl-*p*-tolylketonsemicarbazon (F. 202°) u. Na-Äthylat; Kp. 159,5–160,0°; $E = +0,71$. Über das bei 172–175° sd. Styrol dargestellt, zeigt der KW-stoff Kp. 159–160°; $E = +0,61$. — *o*-Propyltoluol, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$, aus Äthyl-*o*-tolylcarbinol (Kp.₂₅ 128–129°) über Äthyl-*o*-tolylketon (Kp.₁₅ 107°) u. dessen Semicarbazon (F. 107°); Kp. 180,5–181,5°; $E = +1,67$. Über das dem Alkohol entsprechende Styrol dargestellt: Kp. 180,5 bis

181,5°; $E = +1,77$. — *m*-Propyltoluol, $C_{10}H_{14}$, aus dem Semicarbazone des Äthyl-*m*-tolylketons (F. 162—163°); Kp. 176,5—177,5°; $E = +0,99$. — *p*-Propyltoluol, $C_{10}H_{14}$, aus dem Semicarbazone des Äthyl-*p*-tolylketons (F. 185°); Kp. 179,5—180,0°; $E = +0,72$. — *o*-Cymol, $C_{10}H_{14}$, Dimethyl-*o*-tolylcarbinol (Kp.₁₀ 102—103°) wurde in das entsprechende Styrol (Kp. 183—185°) übergeführt. Der hieraus durch Anlagerung von H_2 mittels Na u. absol. A. oder kolloidem Pd u. H erhaltene KW-stoff zeigt nach dem ersten Weg der Darst.: Kp. 174,5—175,5°; $E = +1,60$; nach dem zweiten Weg: Kp. 175°; $E = +1,74$. — *m*-Cymol, $C_{10}H_{14}$, aus Dimethyl-*m*-tolylcarbinol (Kp.₁₅ 107—108°) u. dem entsprechenden Styrol (Kp. 182—184°). Hydrierung nach PAAL liefert den KW-stoff mit Kp. 174,5—175,5°; $E = +0,95$; mit absol. A. u. Na red.: Kp. 174,5—175,5°; $E = +0,91$. — *p*-Cymol, $C_{10}H_{14}$, aus dem Semicarbazone des *p*-Cuminaldehyds (F. 237—238°), Kp. 176,0—176,5, $E = +0,64$ u. 174,5—175,0°; $E = +0,63$. Aus Dimethyl-*p*-tolylcarbinol (Kp.₁₀ 102—103°) über das entsprechende Styrol (Kp. 183—184°) nach Hydrierung mit Pd- H_2 : Kp. 175,5—176,5°; $E = +0,76$; nach Hydrierung mit Na u. abs. A.: Kp. 174,4—174,8°; $E = +0,72$. — *o*-Heptyltoluol, $C_{14}H_{22}$, aus Hexyl-*o*-tolylcarbinol (Kp.₁₇ 169—170°) über das Hexyl-*o*-tolylketon (Kp.₁₇ 154—156°) u. dessen Semicarbazone (F. 98°): Kp. 263,0—263,2°; $E = +2,75$. — *m*-Heptyltoluol, $C_{14}H_{22}$, aus Hexyl-*m*-tolylcarbinol (Kp.₁₂ 165—170°) über das Hexyl-*m*-tolylketon (Kp.₁₃ 153—157°) u. dessen Semicarbazone (F. 118°): Kp. 260,0—260,8°; $E = +2,01$. — *p*-Heptyltoluol, $C_{14}H_{22}$, aus Hexyl-*p*-tolylcarbinol (Kp.₁₇ 172°, F. 121°) über Hexyl-*p*-tolylketon (F. 43,8—44,0) u. dessen Semicarbazone (F. 135°): Kp. 265,0 bis 265,2°; $E = +1,71$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1808—20. 1924.) HORST.

Alexander Mc Gookin und Isidor Morris Heilbron, *Die Isomerie der Styrylalkylketone*. I. *Die Isomerie von 2-Oxystyrylmethylketon*. Das Keton existiert in einer gelben u. farblosen Form; der letzteren hat man auf Grund ihres Verh. Konst. I zugeteilt u. die Isomerie auf Ringkettentautomerie zurückgeführt. I müßte beim Methylieren einen Äther geben; durch sd. CH_3OH konnte der Äther nicht erhalten werden, er entstand aus der farblosen Form nur mit $(CH_3)_2SO_4$ u. erwies sich als ident. mit dem aus der gelben Form zu erhaltenden Ä.; daß die farblose Form auch die CO-Gruppe enthält, ergibt sich aus der B. eines Oxims, Semicarbazons u. Phenylhydrazons; diese Derivv. sind gleichfalls ident. mit den aus der gelben Form dargestellten. Das von HEILBRON u. WHITWORTH (Journ. Chem. Soc. London 123. 238; C. 1923. I. 1220) dargestellte β -Oxy- β -3-methoxy-2-oxystyryläthylmethylketon kann keine cis-trans-Isomerie zeigen, kann aber ein Pyranolderiv. bilden; es gelang unter keinen Umständen, aus dieser Verb. eine farblose Form zu erhalten. Die Isomerie beider 2-Oxystyrylmethylketone muß daher eine cis-trans-Isomerie sein. Farblose Modifikationen konnten auch erhalten werden von δ -Brom-2-oxystyrylmethylketon u. 3-Methoxy-4-oxystyrylmethylketon. — Wird eine Lsg. der gelben Form des 2-Oxyketons in A. mit alkoh. C_2H_5ONa behandelt, so tritt die bekannte Rotfärbung auf; durch fraktionierte Fällung mit Chlf. wurde hieraus zunächst das Na Salz des 2,2'-Dioxydistyrylketons als dunkelrote Krystalle erhalten. Das Filtrat gibt bei erneuter Zugabe von Chlf. orangefarbene Krystalle, die nach Ansäuern das farblose Isomere des 2-Oxymethylketons gaben; das Filtrat von den orangefarbenen Krystallen wurde nochmals mit Chlf. versetzt u. gab ein goldgelbes u. hellgelbes Na-Salz; das erstere lieferte das farblose Isomere, letzteres Salicylaldehyd beim Ansäuern. Das V. dieses Aldehyds ist nur darauf zurückzuführen, daß die gelbe Form teilweise unter dem Einfluß des Alkalis in Salicylaldehyd u. Aceton gespalten wird; beide kondensieren sich dann zu dem Distyrylketon. Ob das orangefarbene Salz dem gelben Isomeren entspricht ist ungewiß. Sicher ist jedoch auf Grund der vorliegenden Unters., daß 2-Oxystyrylmethylketon ein Gemisch der beiden Isomeren ist; die gelbe labile cis-Form zerfällt bei Einw. von Alkali, die farblose trans-Form bildet in w. alkal. Lsg. 2,2'-Dioxydistyrylketon.

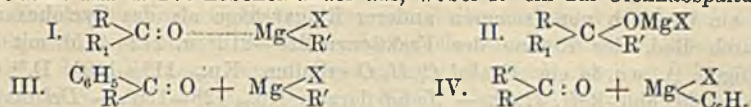
Versuche. Farbloses (*trans*-)2-Oxystyrylmethylketon

Darst. aus der gelben Form nach dem Verf. von BUCK u. HEILBRON (Journ. Chem. Soc. London 121. 1095; C. 1922. III. 1340); außer Gentisinaldehyd wurden Protocatechuinaldehyd u. Vanillin benutzt, letzteres gab die beste Ausbeute u. das reinste Prod. Die Darst. gelingt auch durch Kochen von Lsgg. der gelben Form in Bzl., Toluol, Amylalkohol, Acetessigester in Ggw. von wenig HCl; wss. Lsgg. der gelben Form scheiden nach dem Kochen ein Öl ab, von dem die Lsg. dekantiert wird; aus dieser prismat. schwach grün gefärbte Krystalle, die aus Bzl. farblos krystallisieren; wird eine alkoh. Lsg. der gelben Form mittels einer Quarz-Hg-Lampe belichtet, so entsteht ebenfalls die farblose Form. Wird diese in übersässigem Alkali gel., so entsteht keine Färbung; beim Erhitzen tritt die rote Farbe des Na-Salzes des Dioxydistyrylketons auf; das Salz krystallisiert beim Abkühlen in grünen Krystallen aus. — 2,2'-Dioxydistyrylketon aus 4 g der farblosen Form + 3 g Salicylaldehyd + 30 cem 10%ig. NaOH; nach 3-tägigem Stehen mit verd. HCl neutralisieren; Nd. aus Bzl. F. 159°; aus dem neutralen Filtrat scheidet sich nach längerem Stehen *Diphenospiropyran* als dunkelgrüne Krystalle ab, F. 100°. — Oxim der beiden Formen des 2-Oxystyrylmethylketons aus Bzl. Nadeln, F. 84°. — *Phenylhydrazon*, aus Bzl. hellgelbe Krystalle, F. 159°. Wird aus sd. A. umkrystallisiert, so entsteht 1-Phenyl-5-o-oxypheyl-3-methylpyrazolin, grünlich gelbe Krystalle, F. 147—148°. — 2-Methoxystyrylmethylketon (farblos) aus dem farblosen Isomeren mittels $\text{CH}_3\text{J} + \text{Ag}_2\text{O}$, besser durch Kochen des Na-Salzes in CH_3OH mit CH_3J ; aus A. F. 50°. — Na-Salz des gelben 2-Oxystyrylmethylketons; 14 g des gelben Isomeren in absol. A. + $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ wurden mit Chlf. versetzt (vgl. oben). Sowohl die gelben als die orangefarbenen Krystalle, die sich nach Entfernung des Na-Salzes des Dioxydistyrylketons abscheiden, geben gelbe Lsgg. in W. Wird die Lsg. des orangefarbenen Salzes angesäuert, so entsteht ein gelber Nd. (cis-Form des Ketons), der sofort farblos wird; das orange Salz entspricht der cis-Form. — Na-Salz der farblosen Form aus 7 g des farblosen Isomeren in A. + $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ (= 1 g Na) u. Zugabe von Chlf.; goldgelbe Krystalle. — 5-Brom-2-oxystyrylmethylketon, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$, aus der gelben Form mittels der oben genannten Aldehyde; farblose Nadeln, F. 154°. — 3-Methoxy-4-oxystyrylmethylketon, farblose Nadeln, aus der gelben Modifikation wie vorige dargestellt; F. 129°. — 4,5-Methylenedioxystyrylmethylketon, Darst. nach HABER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 617 [1891]); sowohl die gelbe Form (aus A.) als auch die farblose Form (aus W.) haben F. 110—111°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2099—2105. 1924. Liverpool, Univ.) HABERLAND.

Isidor Morris Heilbron und Thomas Alfred Forster, *Die Einwirkung von Acetessigester auf o-Oxydistyrylketone*. (Vgl. FORSTER u. HEILBRON, Journ. Chem. Soc. London 125. 340; C. 1924. I. 2366.) Es wurden die aus dem Ester u. 2,2'-Dioxydistyrylketonen bezw. deren Mono- u. Dimethyläthern entstehenden Reaktionsprodd. untersucht. 2,2'-Dimethoxydistyrylketon reagiert in Ggw. von 10%ig. NaOH mit Acetessigester unter B. des Äthylesters der 3-o-Methoxyphenyl-5-o-methoxystyryl- Δ^5 -cyclohexen-1-on-2-carbonsäure (I). — 2,2'-Dioxydistyrylketon gab bei analoger Behandlung das Dihydrocumarinderiv. II u. das Cyclohexenonderiv. III. Die Konst. dieser Verb. ergab sich daraus, daß mit konz. H_2SO_4 Rotfärbung eintrat, eine, wie BORSCHÉ (LIEBIGS Ann. 375. 145; C. 1910. II. 1055) gezeigt hat, für Cyclohexenone charakterist. Rk., u. daß durch Methylieren ein Dimethyläther erhalten wurde, der ident. war mit dem aus IV durch Abspalten von CH_3CO erhaltenen Prod. — Aus 2'-Methoxy-2-oxystyrylketon + Acetessigester entstehen Verbb. V u. VI, die durch Methylieren mit I u. III ident. Prodd. geben. Bemerkenswert ist, daß bei der Rk. mit 2,2'-Dioxydistyrylketon die $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe abgespalten wird, während sie bei der Rk. mit dem Dimethoxyderiv. intakt bleibt. Vff. nehmen an, daß in den

methylstyrylketon + Acetylaceton + NaOH in A.; aus A., danach aus Bzl.-Lg. hellgelbe Prismen, F. 174°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2064—68. 1924. Liverpool, Univ.)
HABERLAND.

Heinrich Rheinboldt und Hans Roleff, Über den Mechanismus der Grignard-schen Reaktion. Auf Grund der unter gewissen Bedingungen eintretenden Red. von Benzaldehyd zu Benzylalkohol durch C_6H_5MgJ unter Abspaltung von C_6H_4 waren HESZ u. RHEINBOLDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 2043; C. 1921. III. 1347) zu einer Formulierung der Grignard-Rk.-Prodd. als Mol.-Verbb. gemäß I. gelangt. Die Richtigkeit dieser Auffassung läßt sich mittels derselben Rk. auf zweierlei Weise beweisen. — 1. Da C_6H_5MgX erfahrungsgemäß keine Red.-Wrkg. ausübt, so führt man die Rkk. III. u. IV. nebeneinander aus, wobei R' ein zur Olefinabspaltung be-



fähigtes Radikal bedeutet. Nach der alten Auffassung gemäß II. wären dieselben Additionsprodd. u. also auch derselbe Rk.-Verlauf zu erwarten. Es wurden nach III. Benzaldehyd mit *i*-Butyl-MgBr, Benzophenon mit Cyclohexyl-MgCl bzw. *i*-Butyl-MgBr, nach IV. *i*-Valeraldehyd, Phenylcyclohexylketon u. *i*-Butylphenylketon mit C_6H_5MgBr zur Einw. gebracht. In den Fällen III. trat starke, teilweise quantitative Red. ein, während in den Fällen IV. außer den n. Rk.-Prodd. (sek. bzw. tert. Carbinol) kein Red.-Prod. (Benzylalkohol bzw. Benzhydrol) nachgewiesen werden konnte, ganz gleich ob in sd. Ä. oder Bzl. gearbeitet wurde. Da sogar bei der Einw. von Cyclohexyl-MgCl auf Phenylcyclohexylketon kein Benzylalkohol gebildet wird, so ist zu schließen, daß eine Sprengung der C-Kette nur eintritt, wenn R' an Mg gebunden ist, d. h. nach I. — 2. Die Halogenmagnesiumalkoholate der Formel II. lassen sich bekanntlich durch Einw. von Grignardreagens auf Carbinole darstellen. So wurden die aus *i* Butylphenylcarbinol, Phenylcyclohexylcarbinol u. Diphenylcyclohexylcarbinol mit C_6H_5MgBr erhaltenen Rk.-Prodd. in Ä. bzw. Bzl. gekocht. In keinem Fall wurde Gasentw. beobachtet oder Red.-Prod. (Benzaldehyd bzw. Benzhydrol) nachgewiesen, vielmehr wurde das Carbinol fast quantitativ zurückgewonnen. Die Verb. II. sind also von den isomeren (nach Rk. III. dargestellten) Grignard-Rk.-Prodd. I. durchaus verschieden (vgl. auch HESZ u. WUSTROW, LIEBIGS Ann. 437. 256; C. 1924. II. 324). — Die Verss. stützen die Annahme von $HMgX$, gebildet durch Abspaltung von Olefin aus $R'MgX$, als Ursache der Redd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1921—25. 1924. Bonn, Univ.)
LINDENBAUM.

N. Zelinsky und E. Bjachina, Ketonisierung der Naphthensäuren mit Hilfe der Katalyse. (Vgl. ZELINSKY u. POKROWSKAJA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 42; C. 1924. I. 654.) Da die Umwandlung von Naphthensäuren $C_nH_{2n-1}COOH$ in Ketone $C_nH_{2n-1}COCH_3$ durch trockene Dest. von Gemischen von Ca- oder Ba-Salzen der Naphthensäuren u. Essigsäure sich nicht durchführen ließ, benutzten Vf. die Methode von SENDERENS (vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 28. 243; C. 1913. I. 1498) zur Darst. von Ketonen mittels Th- bzw. Zr-Oxyd-Katalysatoren; auch das von SABATIER u. MAILHE (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 158. 830; C. 1914. I. 1640) verwandte Manganoxydul erwies sich als vorzüglicher Katalysator für diese Zwecke. Als Ausgangsmaterial benutzten Vf. die von KW-stoffen gereinigten Kerosinsäuren des Erdöls aus Balachany (Kaukasus), das 0,0048% davon enthält.

Naphthensäuren vom Kp. 235—250° wurden mit einem großen Überschuß von Essigsäure der Katalyse über Manganoxydul unterworfen. Durch Umkrystallisieren u. Zers. der Bisulfitverb. erhielten Vf. eine Reihe von Ketonfraktionen. Verb. $C_7H_{12}O$, Kp. 177—184°. — Semicarbazon, aus wss. Methylalkohol, F. 105—107°. —

Verb. $C_9H_{16}O$, Kp. 184—190°, D.¹⁵₄ 0,8836, $n_D^{15} = 1,4385$, Mol.-Refr. 41,62, theoret. 41,61. — *Semicarbazon*, aus wss. Methylalkohol, F. 135°. — Verb. $C_9H_{16}O$, Kp. 204 bis 207°, D.¹⁵₄ 0,8921, $n_D^{15} = 1,4429$, Mol.-Refr. 41,65. — *Semicarbazon*, aus wss. Methylalkohol, F. 142°. — Verb. $C_{10}H_{18}O$, Kp. 210—212°, D.²¹₄ 0,8861, $n_D^{21} = 1,4441$, Mol.-Refr. 46,20, theoret. 46,21. — *Semicarbazon*, aus wss. A., F. 140°. — Fraktion 212—215°, D.²⁰₄ 0,8892, $n_D^{20} = 1,4454$, Mol.-Refr. 46,15. — *Semicarbazon*, aus wss. A., F. 129°. — Diese Ketone lassen sich von den Naphthensäuren $C_8H_7 \cdot COOH$, $C_7H_7 \cdot COOH$ u. $C_8H_7 \cdot COOH$ ableiten, die allgemeine Formel der Ketone wäre dann: $C_nH_{2n-1} \cdot CO \cdot CH_3$. Das Keton $C_8H_7 \cdot CO \cdot CH_3$ ist ein Deriv. eines einfacheren Ringsystems als Cyclohexan, das der Hexahydrobenzoesäure entsprechende Keton ist nicht gefunden worden. Die Ketone $C_7H_7 \cdot CO \cdot CH_3$ u. $C_8H_7 \cdot CO \cdot CH_3$ stellen ein Gemisch von Isomeren anderer Ringsysteme als des Cyclohexans dar.

Durch Red. der Ketone der Fraktionen 210—212° u. 212—215° mit Na in W.-haltigem Ä. wurde ein Alkohol $C_{10}H_{20}O$ erhalten, Kp.₂₀ 111—113°, D.²¹₄ 0,8849, $n_D^{21} = 1,4526$, Mol.-Refr. 47,69. — Jodid daraus, Kp.₂₂ 128—130°. — *Dekaphthen-KW-stoffe* $C_{10}H_{20}$, aus dem Jodid durch Einw. von Zn u. wss. A., Kp. 162—171°; 1. Fraktion 162—165°: D.²⁰₄ 0,7872, $n_D^{20} = 1,4315$, Mol.-Refr. 46,08; 2. Fraktion 168—171°: D.²¹₄ 0,7891, $n_D^{21} = 1,4330$, Mol.-Refr. 46,07. Mol.-Gew.-Best. ergab 142 (berechnet für $C_{10}H_{20}$: 140). — Die Ketone, die mit $NaHSO_3$ keine Verb. gaben, wurden ebenfalls fraktioniert. Verb. $C_9H_{16}O$, Kp. 190—193°, D.²⁰₄ 0,8855, $n_D^{20} = 1,4416$, Mol.-Refr. 41,79. — *Semicarbazon*, aus wss. Methylalkohol, F. 125°. — Fraktion 200—202°, *Semicarbazon*, F. 133°. — Fraktion 202—205°, D.²⁰₄ 0,8863, $n_D^{20} = 1,4438$, Mol.-Refr. 41,95. — *Semicarbazon*, F. 130°. — Verb. $C_9H_{16}O$, Kp. 205 bis 207°, D.¹⁵₄ 0,8880, $n_D^{15} = 1,4429$, Mol.-Refr. 41,84. — *Semicarbazon*, F. 127°. — Verb. $C_{10}H_{18}O$, Kp. 207—210°, D.²³₄ 0,8876, $n_D^{23} = 1,4433$, Mol.-Refr. 46,09. — *Semicarbazon*, F. 121°. — Verb. $C_{11}H_{20}O$, Kp. 212—215°, D.²⁰₄ 0,8869, $n_D^{20} = 1,4454$, Mol.-Refr. 50,49. — *Semicarbazon*, F. 125°. — Fraktion 220—222°. — Verb. $C_{12}H_{22}O$, Kp. 222—225°, D.²⁰₄ 0,8911, $n_D^{20} = 1,4511$, Mol.-Refr. 55,08. — *Semicarbazon*, F. 114°. — Fraktion 230—235°, D.¹⁵₄ 0,9003. — *Semicarbazon*, F. 116°. — Die Fraktion 190—207° ist auf Naphthensäuren $C_7H_7 \cdot COOH$ zurückzuführen, Fraktion 207—210° auf $C_8H_7 \cdot COOH$, Fraktion 212—215° auf $C_9H_7 \cdot COOH$, Fraktion 220 bis 235° auf $C_{10}H_{10} \cdot COOH$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1932—37. 1924. Moskau, Univ.)

ZANDER.

George Gerald Henderson und Alexander Robertson, *Die Chemie des Cadinens*. I. Es wurde versucht, *Hydroxylderivv. des Cadinens* zu erhalten, durch Lösen von Cadinendichlorhydrat in Eg., Behandeln mit Ag-Acetat u. Hydrolyse. Neben Cadinen wurde hierbei erhalten eine gesätt. Verb. $C_{15}H_{28}O_2$ (I) u. die ungesätt. Verb. $C_{15}H_{28}O$ (II). Verb. I ist vielleicht ein *Glykol*, von dem jedoch Derivv. mit $p\text{-NO}_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$, Phthalanhydrid oder $C_6H_5 \cdot NCO$ nicht erhalten werden konnten. II geht in Eg.-Lsg. beim Behandeln mit HCl-Gas in *Cadinendichlorhydrat* über u. wird durch Br in Chlf. in eine unbeständige Verb. $C_{15}H_{28}OBr_3$, anscheinend ein *Bromdibromid*, übergeführt. II ist vermutlich ident. mit *Cadinol*. — Einw. von Hydratationsmitteln auf Cadinen gab keinen Alkohol, sondern einen ungesätt. KW-stoff, den Vf. als *i-Cadinen* bezeichnen; diese Verb. entsteht auch beim Erhitzen von Cadinen mit Eg. u. unterscheidet sich von ihm dadurch, daß sie kein stabiles Dichlorhydrat, sowie kein Nitrosochlorid oder Nitrosit bildet. — Aus *Kadeöl* konnten Vf. neben Cadinen ein *Sesquiterpen* isolieren, das mit HCl keine feste Verb. einging; dieses Deriv. hat große Ähnlichkeit mit einem von LEFESCHKIN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 126 [1908]) aus demselben Öl isolierten Sesquiterpen, sowie mit dem aus Cadinen durch Erhitzen mit Eg. erhaltenen Prod.

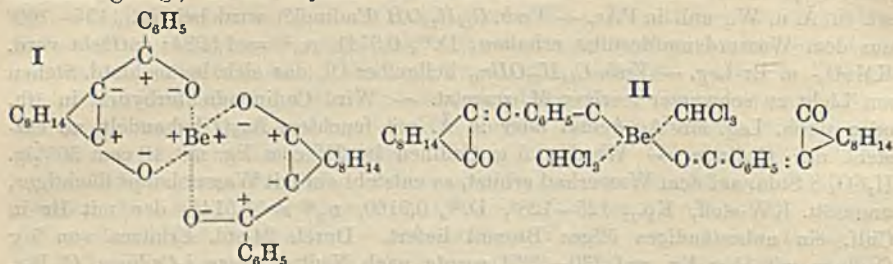
Versuche. Darst. von *Cadinendichlorhydrat*: das aus der Fraktion Kp.₁₂ 125 bis 140° des Cubebenöls erhaltene Destillat wird mit $\frac{1}{3}$ Vol. Eg. versetzt u. bei 0° mit

HCl-Gas gesätt. Nach 2-tägigem Stehen bei 0° wird die M. abgesaugt u. aus A. umkrystallisiert; F. 118,5°. — Darst. von *Cadinen*: 60 g des vorigen in 200 g w. Eg. (90°) werden allmählich mit 60 g wasserfreiem Na-Acetat versetzt; nach 4 std. Erwärmen wird abgekühlt, mit W. versetzt u. *Cadinen* mit PAc. extrahiert. Kp.₁₁ 134—136°, D.₄²⁰ 0,9189, n_D²⁰ = 1,5079, [α]_D²⁰ = -125,2°. — Analog lassen sich das Dichlorhydrat u. *Cadinen* aus der Fraktion Kp.₁₂ 125—140° des Kadeöls darstellen; hieraus erhaltenes *Cadinen* hatte Kp.₁₁ 134—136°, D.₄²⁰ 0,9185, n_D²⁰ = 1,5074, [α]_D²⁰ = -130,0°. — Verb. C₁₅H₂₈O₂ (*Cadinenglykol*?); aus 25 g *Cadinendichlorhydrat* in 150 g Eg. von 70° durch Zugabe von 35 g Ag-Acetat; nach 1-std. Erwärmen wird AgCl entfernt, das Filtrat mit Na₂CO₃ neutralisiert, das abgeschiedene Öl mit Ä. extrahiert u. mittels methylalkoh. KOH hydrolysiert. Bei der Wasserdampfdest. gehen *Cadinen* u. Verb. C₁₅H₂₆O über; der Kolbenrückstand wird nach Einleiten von CO₂ mit Ä. extrahiert, hieraus weiße Nadeln oder Prismen, F. 194—195°, Ausbeute 2%; beim Erhitzen über F. Sublimation; die Verb. ist ll. in CH₃OH u. A., vl. in Ä. u. W., unl. in PAc. — Verb. C₁₅H₂₆OH (*Cadinol*?) wird bei Kp.₁₁ 155—160° aus dem Wasserdampfdestillat erhalten; D.₄²⁰ 0,9741, n_D²⁰ = 1,5084; entfärbt verd. KMnO₄- u. Br-Lsg. — Verb. C₁₅H₂₆OBr₃, hellgelbes Öl, das sich bei mehrstd. Stehen am Licht zu schwarzer teeriger M. zersetzt. — Wird *Cadinendichlorhydrat* in äth. oder alkoh. Lsg. mit Ag-Acetat oder in Ä. mit feuchtem Ag₂O behandelt, so entsteht nur *Cadinen*. — Werden 5 g *Cadinen* in 250 ccm Eg. mit 10 ccm 30%ig. H₂SO₄ 8 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt, so entsteht ein mit Wasserdampf flüchtiger, ungesätt. KW-stoff, Kp.₁₂ 125—128°, D.₄²⁰ 0,9160, n_D²⁰ = 1,5141, der mit Br in Chlf. ein unbeständiges öliges Bromid liefert. Durch 24-std. Erhitzen von 5 g *Cadinen* mit 15 g Eg. auf 230—235° wurde nach Neutralisieren *i-Cadinen*, C₁₅H₂₄, erhalten. Kp.₁₁ 124—126°, D.₄²⁰ 0,9154, n_D²⁰ = 1,5158, [α]_D²⁰ = -1,0°; an Luft verharzend; KMnO₄-Lsg. wird entfärbt, Br unter Entw. von HBr absorbiert; hierdurch wird ein unbeständiges, öliges Bromid (Verb. C₁₅H₂₃Br₃?) erhalten. — Ein *Sesquiterpen aus Kadeöl* wurde erhalten, nachdem das *Cadinenhydrochlorid* entfernt u. der Rückstand in Eg. mit Na-Acetat erhitzt wurde; Kp.₁₂ 124—128°, D.₄¹⁵ 0,9182, n_D²⁰ = 1,5166, [α]_D²⁰ = -21,9°, entfärbt KMnO₄-Lsg. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1992—96. 1924. Glasgow, Univ.)

HABERLAND.

Henry Burgess und Thomas Martin Lowry, *Untersuchungen über dynamische Isomerie*. Teil XVI. Die *Mutarotation von Berylliumbenzoylcampher*. Bildung einer *Additionsverbindung mit Chloroform*. Die optische Aktivität des *Berylliums*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 1867; C. 1924. II. 1026. *Berylliumbenzoylcampher* (I) zeigt sowohl in Bzl. als auch in Chlf., Aceton, A., Heptan u. Cyclohexan *Mutarotation*. Daß die Änderung der Drehung nicht auf einer Zers. der Verb. in Lsg. zurückzuführen ist, ergibt sich daraus, daß eine benzol. Lsg., deren Rotation den Endwert besaß, verdampft wurde u. der in demselben Vol. Bzl. gel. Rückstand dieselbe hohe Anfangsdrehung zeigte. Daß die Erscheinung auch nicht auf eine Veränderung des Mol.-Gew. der gel. Substanz beruht, beweisen kryoskop. Mol.-Gew.-Bestst. in Bzl. Katalysatoren wie Piperidin oder Benzoesäure wirken beschleunigend auf die Änderung der Drehung. Je weiter die *Mutarotation* fortgeschritten ist, um so größer wird die Löslichkeit. Wird I aus einem Gemisch von Chlf. u. Aceton umkrystallisiert, so erhält man statt der üblichen Tafeln Prismen, die 2 Mol. Chlf. enthalten. Werden diese Prismen in Aceton oder Bzl. gel., so zeigen diese Lsgg. schon nach 15 Min. denselben Endwert der Rotation, den Lsgg. der Tafeln erst nach einer Woche zeigen; Lsgg. der Prismen in Chlf. lassen die letzten Stadien einer schnellen *Mutarotation* noch deutlich erkennen. Chlf. muß demnach die Änderung der Verb., die als Ursache der Rotation anzusehen ist, katalysieren. Diese Eigenschaft ist wohl darauf zurückzuführen, daß Chlf. mit I eine instabile *Additionsverb.* (II) bildet. Bzgl. des Ursprungs der

Mutarotation geben Vff. folgende Erklärung. MORGAN u. BRAGG (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 104. 437; C. 1924. I. 415) haben durch Röntgenunters. des bas. Be-Acetats festgestellt, daß jedes Be-Atom in der Koordinationsverb. im Mittelpunkt eines Tetraeders liegt u. von 4 an den Ecken dieses Tetraeders gelegenen O-Atomen umgeben ist. Nimmt man für Berylliumbenzoylcampher einen ähnlichen Bau an (I), so ergibt sich, daß, da das Benzoylcampheradikal a. ist, zwei stereoisomere Formen der Komplexverb. möglich sind. In den beiden Formen muß das Be-Atom a. u. der Drehung nach entweder d oder l sein. Die Isomerie ist dieselbe wie bei α - u. β -Methylglucosiden. Wie bei diesen die isomere Umlagerung durch eine Öffnung des Lactonringes u. intermediäre B. eines s. C-Atoms erklärt wird, so muß bei I ebenfalls der Ring der Komplexverb. geöffnet werden. Die Tatsache, daß Chlf. die Mutarotation katalysiert, ist dadurch zu erklären, daß, wenn I mit 2 Mol. Chlf. II bildet, die Identität von zwei der vier koordinierten Radikale genügt, um die Asymmetrie des Be-Atoms zu zerstören.



Versuche. *Berylliumbenzoylcampher*, $C_{34}H_{38}O_2Be$ (I), 20 cem Piperidin + 50 g Benzoylcampher in 150 cem h. A. werden versetzt mit 18 g $BeSO_4$, 4 aq in möglichst wenig W.; nach 1-std. Erhitzen auf dem Wasserbad wird der Nd. abfiltriert; aus Aceton + wenig Bzl. oder Chlf. F. 208°, unl. in W., wl. in A. u. CH_3OH ; aus Aceton Tafeln, deren Schmelze grün ist; $[\alpha]_{5461} = 485^\circ$, $[\alpha]_{5780} = 402^\circ$ in Bzl., 0,28 g I in 100 cem. Tabelle über Anfangs- u. Endwerte der Drehung von I in Bzl., Chlf., Aceton, A., Heptan u. Cyclohexan vgl. Original. — *Chloroformverb. von I*, $(C_{17}H_{19}O_2)_2Be, 2CHCl_3$ (II), aus gleichen Voll. Chlf. + Aceton als vierseitige Prismen, die beim Stehen Chlf. allmählich abgeben u. undurchsichtig werden. Werden die Prismen langsam erhitzt, so haben sie F. 204°, werden sie in ein auf 80° vorgewärmtes Bad gebracht, so entsteht sofort eine trübe Fl., die wieder erstarrt u. danach F. 204° hat. Krystallograph. Messungen von B. Jeffery vgl. Original. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2081—96. 1924. Cambridge, Univ.)

HABERLAND.

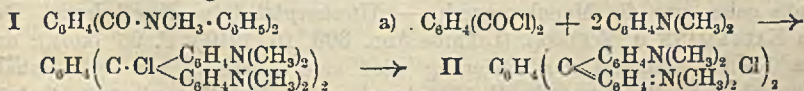
W. Pastanogow, *Über die Kinetik der katalytischen Zersetzung der Bromcamphocarbonsäure*. Im Gegensatz zur Camphocarbonsäure zeigten sich bei der katalyt. Zers. der Bromcamphocarbonsäure, $C_{10}H_{14}BrCOOH = CO_2 + C_{10}H_{15}BrO$, einige der Aufklärung verlangenden Eigentümlichkeiten im Mechanismus der Rk. u. besonders in der opt. Aktivität der erhaltenen Prodd., die kleiner war, als die kinet. Theorie errechnen ließ. Zur Unters. des Einflusses der freien Säure auf den Verlauf der Rk. wurde einmal die Zers. der Säure bei sehr großer Konz. der Katalysatorbase, also in Abwesenheit freier Säure geprüft, ferner die Geschwindigkeiten gemessen, wenn die Versuchsbedingungen u. die Konz. der Base konstant blieb, aber die Anfangskonz. der Säure variierten. — Verss. mit Anilin als schwacher Base zeigten, daß der Reaktionsmechanismus in Abwesenheit freier Säure dem Gesetze erster Ordnung gut entspricht. Bei stärkerer Base oder größeren Mengen der katalysierenden Basen stieg die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung stark an. Nur bei im Überschuß vorhandener Säure tritt während der

Rk. eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Je kleiner die Anfangskonz. der angewandten Säure, desto größer die nach gleichen Zeiten abgespaltene Menge CO_2 . Wachsender Konz. der überschüssigen Säure entspricht abnehmende Geschwindigkeit der Rk. der absol. Größe nach. Zur Erklärung dieser Erscheinung könnte die Anschauung verhelfen, daß die Basen mit einem Säureüberschuß saure Salzkomplexe bilden.

Weiterhin wurde die opt. Aktivierung der *d,l*-Säure mit Chinidin als Katalysator untersucht; der zeitliche Verlauf der Zers. der *d*-, *l*- u. *d,l*-Säure u. die nach einer bestimmten Zeit gebildeten Mengen von opt.-akt. Prodd. bestimmt. Bei den Verss. in Acetophenon als Lösungsm. wurde die Menge der gebildeten *l*-Säure zu 0,221 g bestimmt. Die kinet. Daten fordern 0,2842 g. *d*-Bromcampher wurde zu 0,139 g gefunden, während die Theorie 0,224 g verlangt. Die Verss. in *o*-Nitrotoluol als Lösungsm. zeigten, daß die Zers.-Kurve der opt.-inakt. Säure zwischen denjenigen der akt. liegt u. zwar tiefer als die Mitte. Die Zers. erfolgt demnach — mit steigenden Abweichungen bei fortschreitender Rk. — langsamer als es den Zers.-Kurven der *d*- u. *l*-Säure entspricht. Die theoret. opt. Aktivität kann nur dann erreicht werden, wenn die Zers.-Kurve des *d,l*-Säuregemischs in der Mitte zwischen denen der antipod. akt. Säuren liegt. Unter der Voraussetzung, daß die Zers. jedes opt. Antipoden im Gemisch denselben zeitlichen Verlauf nimmt, als wenn es allein zers. würde, konnte man die theoret.-opt. Aktivität errechnen. Der berechnete Wert liegt in Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten. Als Ursachen der geringeren opt. Aktivität werden von dem Vf. einmal die Razematbildung, andererseits die nicht gleichmäßige Verteilung des Katalysators zwischen den Antipoden vermutet. (Ztschr. f. physik. Ch. 112. 448—60. 1924. Iwanowo-Wosnessensk.)

HORST.

Marston Taylor Bogert und Philip Samuel Nisson, *Die Synthese von Terephthalgrün und Terephthalbrillantgrün aus Cymol*. (Vgl. BOGERT u. HARRIS, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 1676; C. 1920. I. 329.) *Terephthalylchlorid* u. *Dimethylanilin* kondensieren sich bei 198—215° unter Entw. von CH_3Cl zu *Terephthalmethylanilid* (I); in Ggw. von ZnCl_2 tritt die Rk. schon bei 100° ein, es entsteht das tiefgrün gefärbte *Terephthalgrün* (II). Wird statt Dimethylanilin das Diäthyl-deriv. angewandt, so bildet sich *Terephthalbrillantgrün*. Da der Farbstoff auch gebildet wird, wenn statt ZnCl_2 als Kondensationsmittel P_2O_5 , POCl_3 oder PCl_5 angewandt werden, u. diese Mittel vorzugsweise dehydratisierend u. nicht HCl -abspaltend wirken, da ferner bei Abspaltung von HCl ein farbloses Keton vom Typ des Michlerschen Ketons entstehen müßte, ist anzunehmen, daß die Rk. nach Schema a) erfolgt. Die Nuance der neuen Farbstoffe (Wolle) ist etwas mehr gelb als Malachit- u. Brillantgrün; sie sind weniger lichtbeständig als letztere, scheinen jedoch wasch-, koch-, walk- u. schweißbeständiger zu sein. *Terephthalbrillantgrün* gibt hellere Ausfärbungen als II.



Versuche. *Terephthalsäure* wurde dargestellt durch Oxydation von Cymol, das aus dem „Terpentin-Kondensat“ der Papiermühlen isoliert wurde. — *Terephthalylchlorid*, Kp. 263—266°; F. 82° (korr.). — *Terephthalmethylanilid*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ (I), aus Toluol hellgelbe Prismen, F. 212—213°; wird durch 7-std. Kochen mit Acetanhydrid oder in alkoh. Lsg. durch HCl u. NaNO_2 nicht verändert; durch sd. konz. HCl Hydrolyse. Darstellbar auch aus Monomethylanilin + *Terephthalylchlorid* in Toluol. — *Zinkdoppelsalz des Terephthalgrüns*, $\text{C}_{40}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Cl}_2$, 3ZnCl_2 (II), dunkelgrün mit kupferartigem Glanz. — *Terephthalbrillantgrün* (*Zinkdoppelsalz*),

$C_{48}H_{80}N_4Cl_2$, $3ZnCl_2$, dunkelgrün, bronzeglänzend. (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 421—26. 1924.)

HABERLAND.

Marston Taylor Bogert und **Philip Samuel Nisson**, *Weitere Versuche im Gebiete der Terephthalsäurederivate*. (Vgl. vorst. Ref.). Das von BOGERT u. HARRIS (vgl. vorst. Ref.) dargestellte *p*-Di-(*oxyisopropyl*)-benzol hat sich pharmakolog. wenig wirksam erwiesen. Es wurde daher die Synthese höherer Homologen dieser Verb. angestrebt; die erhaltenen Glykole erwiesen sich jedoch als sehr unbeständig, sie gingen unter Abspaltung von H_2O leicht in *Diolefine* über. Die Darst. der Verb. durch Einw. von Grignardverb. auf *p*-Diketone $C_6H_4(COR)_2$ führte auch zu keinem befriedigenden Ergebnis. Die aminierten Pinakone, die synthetisiert wurden, waren ebenfalls sehr unbeständig.

Versuche. *Tetramethyl-p-xylylenglykol*, [*p*-Di-(*oxyisopropyl*)-benzol], $C_6H_4 \cdot [C(CH_3)_2OH]_2$, Darst. nach BOGERT u. HARRIS. Der C. 1920. I. 330 abgebildete App. wird durch folgenden einfacheren ersetzt: ein Rundkolben, in dem die Grignardlsg. bereitet wird, hat am oberen Ende des Halses ein seitlich nach oben gehendes Glasrohr; in den Hals des Rundkolbens wird der Scheidetrichter eingesetzt, der am Boden eine Schicht Glaswolle trägt und während der Darst. der Grignardlsg. bis zur Hälfte mit Ä. gefüllt wird. Durch den Hals des Scheidetrichters geht eine Röhre, die durch einen seitlichen Ansatz mit der schrägen Röhre des Rundkolbens verbunden ist. Pharmakolog. Prüfung des Glykols: 3 mg in 1 cem W. wurden von OLIVER KRAMM intraperitoneal einer 20 g schweren Maus injiziert, es trat keine Wrkg. ein. 6—7 mg in Olivenöl zeigten nur ganz schwachen hypnot. Effekt, nach 3 Stdn. war die Maus wieder n. Eine 1 g Dosis, einem 11 kg schweren Hund per os eingegeben, hatte keine Wrkg. Ähnlich negative Ergebnisse wurden von KOLU u. WICKHAM bei Verss. mit Fröschen u. Kaninchen erhalten. — *3-p-Phenylbis-(2-penten)*, $C_{16}H_{22} = C_6H_4[C(C_2H_5) : CHCH_3]_2$, aus C_6H_5MgJ u. Methylterephthalat; hellgelbe Fl. von angenehm pinenartigem Geruch, Kp_{20} 149—151°, Br in CCl_4 -Lsg. wird sofort entfärbt. — Verss. zur Darst. von Tetra-*n*-butyl-*p*-xylylenglykol aus *n*- C_4H_9MgBr führten nach Hydrolyse des Reaktionsprod. zu einem nicht erstarrenden Öl, das bei Kp_{10} 230—232° unter Abspaltung von H_2O anscheinend in *5-p-Phenylbis-(4 nonen)*, $C_6H_4[C(C_4H_9) : CHC_3H_7]_2$, überging; Br in CCl_4 wird sofort entfärbt. — *Terephthalylbis-(acetessigester)*, $C_6H_4(COCH[COCH_3]COOC_2H_5)_2$, Darst. nach BEREND u. HERMS (Journ. f. prakt. Ch. 74. 123 [1906]) aus Terephthalylchlorid + Na-Acetessigester; F. 102,5° (korr.); wird mittels NH_4OH u. NH_4Cl hydrolysiert zu *Terephthalylbisäthylacetat*, $C_6H_4(COCH_2COOC_2H_5)_2$, F. 70° (korr.). — *p*-Diacetylbenzol aus vorigem mittels 10%ig. H_2SO_4 , F. 113° (korr.). Verss. zu Darst. dieses oder ähnlicher Ketone aus Terephthalylchlorid + aliphat. Grignardverb. mißlingen. — *p*-Dibenzoylbenzol, durch Zugabe von C_6H_5MgBr in Ä. zu benzol. Lsg. von Terephthalylchlorid; aus Bzl. Tafeln, F. 160—161° (korr.). — Verss. zur Darst. der Mg-Verb. des *p*-Dibrombenzols gaben nur die Monobromverb. — *Nitroterephthalsäuredimethylester*, Darst. nach KAUFFMANN u. WEISSEL (LIEBIGS Ann. 393. 10 [1910]), F. 96° (korr.); durch gutes Kühlen während der Nitrierung wird eine Ausbeute von 90% erhalten. *Aminoverb.* hellgelbe Krystalle, F. 133° (korr.). — a) *Dimethylaminoterephthalsäuremethylester*, F. 70,5° (korr.). *Äthylaminoterephthalsäuremethylester*, $C_{12}H_{15}O_4N = C_6H_5NHC_2H_5(COOCH_3)_2$, aus dem Aminoester + 33%ig. Überschuß von C_2H_5J durch 2-std. Erhitzen im Rohr auf 100°; aus A. grünlich-gelbe Nadeln, F. 83,5° (korr.). — b) *Diäthylaminoterephthalsäuredimethylester*, $C_{14}H_{19}O_4N$, aus dem Aminoester + 50%ig. Überschuß ($C_2H_5)_2SO_4$ bei 150° (4 Stdn.); zur Entfernung von $(C_2H_5)_2SO_4$ wird danach einige Stdn. mit überschüssiger Na_2CO_3 -Lsg. bei 100° digeriert; hellgelbes, stark lichtbrechendes Öl, Kp_{20} 191—192°. — *2-(Dimethylamino-p-phenyl)-bis-(1-propylen)*, $C_{14}H_{19}N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(C[CH_3] : CH_2)_2$, aus CH_3MgJ in

Ä. + a) in Bzl. Aus A. gelbliche Krystalle, F. 62—63° (korr.), Kp.₂₅ 190—192°; Br in CCl₄ wird sofort entfärbt. — 2-(Diäthylamino-p-phenyl)-bis-(1-propen), C₁₆H₂₃N, Kp.₁₈ 195—197°. — Aminotetraphenyl-p-xylylenglykol, C₃₂H₂₇O₂N = H₂N·C₆H₅(C·[C₆H₅]₂OH)₂, aus Aminoterephthalester + C₆H₅MgBr; nach 13-maligem Umkrystallisieren aus Toluol hellgelbe, prismat. Krystalle, die bei 110° ihre Krystallform verlieren, F. 202° (korr.). — Dimethylaminotetraphenyl-p-xylylenglykol, C₃₄H₃₁O₂N = (CH₃)₂N·C₆H₅(C[C₆H₅]₂OH)₂, aus a + C₆H₅MgBr; aus Bzl. mkr. Nadeln, F. 185° (korr.). — Diäthylaminotetraphenyl-p-xylylenglykol, C₃₆H₃₃O₂N, aus Bzl. farbloses Pulver, F. 179° (korr.). (Proc. National Acad. Sc. Washington 10. 426—33. 1924. Columbia Univ.)

HABERLAND.

Margaret Millen Jeffs Sutherland und Forsyth James Wilson, Die Einwirkung von Hydrazinen auf Semicarbazone. Teil I. Einw. von Phenylhydrazin auf Acetophenon- oder Benzophenonsemicarbazone in Toluollsg. in der Hitze erfolgte nach Schema A. Hydrolyse des entstehenden δ-Anilinosemicarbazons (I) führte zur B. des Ketons u. δ-Anilinosemicarbazidchlorhydrat (II). Die Konst. dieses letzteren wurde durch die Synthese aus β-Carbäthoxyphenylhydrazin + Hydrazinhydrat (Schema B) sichergestellt. — Acetonsemicarbazone u. Phenylhydrazin reagieren in der Wärme nach Schema C, es tritt hauptsächlich Verdrängung des Semicarbazidrests durch Phenylhydrazin ein; nebenbei entsteht in geringer Menge Aceton-δ-anilinosemicarbazone.

A) R·R'·C:N·NHCONH₂ + C₆H₅NHNH₂ = I R·R'·C:N·NHCONH·NH·C₆H₅ + NH₃
 B) NH₂·NH₂ + C₆H₅NHNHCOOC₆H₅ = II NH₂·NH·CONH·NHC₆H₅ + C₂H₅OH
 C) (CH₃)₂C:N·NHCONH₂ + C₆H₅NHNH₂ = (CH₃)₂C:N·NHC₆H₅ + NH₂·NHCONH₂.

Versuche. Acetophenon-δ-anilinosemicarbazone, C₁₅H₁₆ON₄ (I R = CH₃, R' = C₆H₅), Darst. bei 120° bis NH₃-Entw. beendet; aus A. Nadeln, F. 210°; in sonstigen organ. Mitteln wl. oder unl. — δ-Anilinosemicarbazidchlorhydrat, C₇H₁₀ON₄·HCl (II), aus I mittels 10%ig. HCl; aus A. Blättchen, F. 193° (Zers.), die sich beim Stehen an feuchter Luft verfärben, wl. in organ. Mitteln; Benzylidenderiv., C₁₄H₁₄ON₄, aus Aceton Nadeln, F. 206°, wl. außer in Aceton. — δ-Anilinosemicarbazid, C₇H₁₀ON₄ (II), Darst. nach Schema B) in A. bei 150—200° im Rohr; aus A. Nadeln, F. 151°, l. in W. u. h. A. Benzophenon-δ-anilinosemicarbazone, C₂₀H₁₈ON₄ (I. R = R' = C₆H₅), aus A. Nadeln, F. 161°, unl. in W. Hydrolyse führt zu II. Mit 12%ig. HCl findet vollständige Zers. statt zu Benzophenon, salzsaurem Hydrazin u. Phenylhydrazin sowie CO₂. — Aceton-δ-anilinosemicarbazone, C₁₀H₁₄ON₄ (I, R = R' = CH₃), aus A. Nadeln, F. 169°, l. in h. A., wl. oder unl. in anderen organ. Mitteln; Hydrolyse führt zu II u. Aceton. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2145—48. 1924. Glasgow, Royal Techn. Coll.)

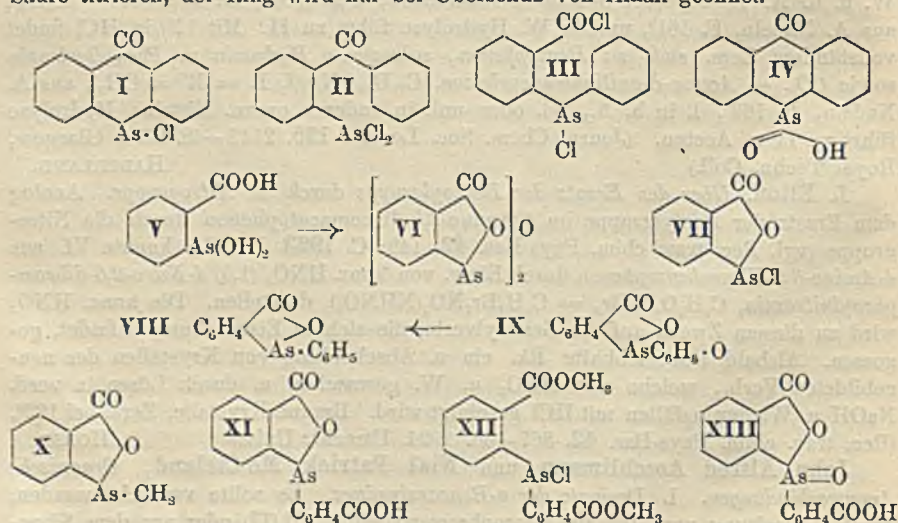
HABERLAND.

L. Elion, Über den Ersatz der Benzoylgruppe durch die Nitrogruppe. Analog dem Ersatz der Acetylgruppe im 4-Amino-3,5-dibromacetophenon durch die Nitrogruppe (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas. 42. 145; C. 1923. I. 1021) konnte Vf. aus 4-Amino-3,5-dibrombenzophenon durch Einw. von konz. HNO₃ (1,5) 4-Nitro-2,6-dibromphenylnitramin, C₆H₃O₄N₃Br₂ = C₆H₂Br₂NO₂(NHNO₂), darstellen. Die konz. HNO₃ wird zu diesem Zweck auf die Benzoylverb., die sich in Eismischung befindet, gegossen. Alsbald setzt lebhaftere Rk. ein u. Abscheidung von Krystallen der neugebildeten Verb., welche mit HNO₃ u. W. gewaschen u. durch Lösen in verd. NaOH u. Wiederausfällen mit HCl gereinigt wird. Braune Krystalle, Zers. bei 122°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas. 43. 867—68. 1924. Utrecht, Univ.)

HORST.

John Alfred Aeschlimann und Nial Patrick McClelland, Organische Arsenverbindungen. I. Derivate der o-Benzarsinsäure. Es sollte versucht werden, durch Abspaltung von HCl aus Benzophenonarsindichlorid (II) oder aus dem Säurechlorid des o-Carboxydiphenylchlorarsins (III) die Verb. I herzustellen. III gab jedoch bei Behandlung mit AlCl₃ (wahrscheinlich unter intermediärer B. von I)

nur II. Wurde II alleine oder mit AlCl_3 im Vakuum erhitzt, so trat Abspaltung von HCl ein, es entstand eine zähe M., aus der krystallisierende Prodd. nicht isoliert werden konnten; durch Behandeln mit HCl wurde aus ihr II zurückgewonnen, durch Oxydation in alkal. Lsg. entstand *Benzophenon-o-arsinsäure*; mit Alkali allein u. nachfolgendem Ansäuern wurde eine anscheinend mit *Benzophenon-o-arsinoxyd* ident. Verb. erhalten. — Verss., analog der B. von Anthrachinon aus *o*-Benzoylbenzoesäure, durch Abspaltung von H_2O Verb. IV aus *Benzophenon-o-arsinsäure* zu erhalten, mißlingen ebenfalls. Bei Behandlung der *Arsinsäure* mit k. konz. H_2SO_4 trat keine Rk. ein, beim Erwärmen fand, ebenso wie mit P_2O_5 und durch Erhitzen im Vakuum auf 100° , Zers. der *Arsinsäure* statt. Auch *Benzophenon-o-methylchlorarsin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{-o-As-Cl}\cdot\text{CH}_3$, ließ sich nicht zum Ringschluß bringen. — Die der Verb. III entsprechende freie Säure spaltete bei Behandlung mit H_2SO_4 kein W. ab. Wurde III in Bzl.-Lsg. mit AlCl_3 behandelt u. das Prod. mit W. zersetzt, so entstand nicht I, sondern eine Verb., die sich wie ein Gemisch von *Benzophenon-o-arsinoxyd* u. -*Chlorid* verhielt. Bei der Zers. des Reaktionsprod. mit HCl entstand II. — *Benzarsinoxyd* hält beim Umkrystallisieren aus W. 1 Mol. H_2O fest, die Verb. entspricht wahrscheinlich der Konst. V. Bei 70° im Vakuum werden $1\frac{1}{2}$ H_2O abgegeben, das entstandene Prod. hat demnach wohl Konst. VI. Durch Dest. von *o-Benzarsindichlorid* unter vermindertem Druck wird HCl abgespalten, es entsteht Verb. VII. Aus III entsteht durch Abspaltung von HCl das Deriv. VIII, das auch durch Red. der nur als Anhydrid (IX) isolierbaren *o-Carboxydiphenylarsinsäure* erhalten wird. Diese Rk. beweist, daß dem Anhydrid dieser letztgenannten Säure Konst. IX u. nicht IV zukommt; würde IV dem Anhydrid entsprechen, so müßte durch Red. hieraus I entstehen. Abspaltung von HCl aus *o-Carboxyphenylmethylchlorarsin* führt zum Anhydrid X, das auch durch Red. von *o-Carboxyphenylmethylarsinsäure* erhalten wird. *o,o'*-*Dicarboxydiphenylarsinanhydrid* (XI) entsteht durch Abspaltung von HCl aus *Dicarboxydiphenylchlorarsin*, es gibt beim Behandeln mit CH_3OH u. HCl den *Methylester* (XII), der bei der Hydrolyse wieder in XI zurückverwandelt wird. Das *Anhydrid der o,o'*-*Dicarboxydiphenylarsinsäure* entspricht der Formel XIII, es läßt sich als eiubas. Säure titrieren, der Ring wird nur bei Überschuß von Alkali geöffnet.

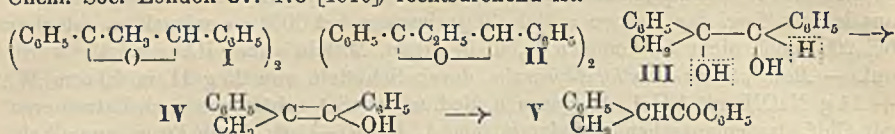


Versuche. *o*-Benzarsinoxyd, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{As}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (V), aus *o*-Benzarsinsäure in W. durch Red. mittels SO_2 u. wenig HJ bei 60° ; aus W. F. 89° , bei 140° wieder er-

starrend, F. danach 225—231°; bei Umkrystallisieren aus Bzl. oder Ä. wird die Verb. ohne H₂O erhalten; *Anhydrid*, C₁₄H₈O₅As₂ (VI) aus V nach Trocknen im Vakuum erhalten. — *o*-Carboxyphenylchlorarsinanhydrid, C₇H₄O₂ClAs (VII), F. 145°, Kp.₁₆ 220°, wl. in w. Bzl., Chlf., Ä., ll. in A. u. w. Na₂CO₃; als zweibas. Säure titrierbar. — *Benzophenon-o*-arsindichlorid, C₁₃H₉OCl₂As (II), aus Dichlorarsinobenzoylchlorid (vgl. LEWIS u. CHEETHAM, Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 510; C. 1923. I. 1572) + C₆H₆ in CS₂-Lsg. mittels AlCl₃, Zers. mittels HCl, extrahieren mit Bzl.; diese Lsg. wird, um Oxyd in Dichlorid zu verwandeln, mit HCl gut durchgeschüttelt; F. 107—108°; schwach gelblich gefärbt. — *Benzophenon-o*-arsinsäure, C₁₃H₁₁O₄As, aus vorigen in NaOH + w. H₂O₂; aus h. W. oder verd. A. F. 215—219°. — *Benzophenon-o*-arsinoxyd aus II in NaOH durch Ansäuern, oder aus h. wss. Lsg. der vorigen mittels SO₂; beginnt bei 105° zu schmelzen, ist aber bei 200° noch nicht vollkommen fl., ll. in organ. Mitteln außer PÄe. u. Ä., worin unl. — *Benzophenon-o*-methylchlorarsin, durch Schütteln von 25 g II in 50 ccm W. + 14 g NaOH mit CH₃J, Ansäuern u. Red. mittels SO₂ erhält man nach Extrahieren mit Chlf. das entsprechende *Jodarsin*, aus A. F. 110—114°; durch Einw. von alkoh. KOH entsteht das Oxyd, das in Bzl. durch Einleiten von HCl das Methylchlorarsin gibt; aus h. A. F. 88°. — *Benzophenon-o*-methylarsinsäure, C₁₄H₁₃O₃As, aus oben genanntem Oxyd in NaOH + sd. H₂O₂; aus W. weiße Nadeln, F. 186°. — *Anhydrid der o*-Carboxydiphenylarsinsäure, C₁₃H₉O₃As (IX), aus benzarsinsäurem Na + diazotiertem Anilin in alkal. Lsg.; der nach Ansäuern erhaltene Nd. wird mit h. W. extrahiert, Extrakt eingedampft u. aus h. A. umkrystallisiert; weißes Pulver, kein F. bis 300°. — *o*-Carboxydiphenylarsinanhydrid, C₁₃H₉O₂As (VIII), weißes krystallin. Pulver, F. 133°, wl. in h. W. (hieraus Krystalle), ll. in A., l. in h. Bzl. — *o*-Carboxydiphenylchlorarsin, C₁₃H₁₀O₂ClAs, aus Phenylarsindichlorid in NaOH + diazotierter Anthranilsäure; ansäuern, Nd. mit h. HCl extrahieren, Extrakt bei 80° mit SO₂ red. Reduktionsprod. in Bzl. mit HCl behandeln; weißes krystallin. Pulver, F. 163°, ll. in A.; beim Umkrystallisieren aus h. Bzl. wurde ein Prod. mit F. 125° erhalten; *Chlorid der Säure* (III), das Einwirkungsprod. aus voriger in Chlf. + PCl₅ wird bei niedrigem Druck dest., das Destillat erstarrt zu Krystallen. — *o*-Carboxyphenylmethylarsinanhydrid, C₈H₇O₂As (X), F. 106°, Kp.₁₅ 220°, ll. in A. u. h. Bzl., wl. in h. W. — *o*-Carboxyphenylmethylarsinsäure, C₈H₉O₄As, aus vorigem + H₂O₂; aus h. W. F. 310°. — *o*-Carboxyphenylmethylchlorarsin, C₈H₈O₂ClAs, aus voriger in HCl durch HJ, danach Einleiten von HCl; aus Bzl. F. 141°, ll. in organ. Mitteln u. Alkali. — *o, o'*-Dicarboxydiphenylarsinsäureanhydrid, C₁₄H₉O₂As (XIII), durch Kondensation von diazotierter Anthranilsäure mit alkoh. Lsg. von Benzarsinoxyd; aus alkal. Lsg. durch Ansäuern F. 255°. — *o, o'*-Dicarboxydiphenylarsinanhydrid, C₁₄H₉O₄As (XI), F. 251—255°, unl. in Ä., Bzl., Chlf., CCl₄, l. in CH₃OH, hieraus mit 1 Mol. CH₃OH krystallisierend. — *o, o'*-Dicarboxydiphenylchlorarsin, C₁₆H₁₁O₂ClAs (XII), aus Bzl. F. 184°, unl. in CH₃OH. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2025—35. 1924. Cambridge, Univ.) HABERLAND.

Alex. McKenzie und Robert Roger, *Die Dehydratation der optisch-aktiven Methyl- und Äthylhydrobenzoin*. (Vgl. MCKENZIE u. ROGER, Journ. Chem. Soc. London 125. 844; C. 1924. II. 37.) *Rac. α,β*-Dioxy-*α,β*-diphenylpropan (*rac. Methylhydrobenzoin*, III) gibt bei Einw. von h. verd. H₂SO₄ ein Gemisch von *Diphenylmethylacetaldehyd* u. *rac. Didiphenylmethyläthylenoxyd* (I). *Rac. Äthylhydrobenzoin* bildet unter analogen Bedingungen ein Gemisch von *Diphenylbutanon* u. *rac. Äthylenoxyd* II. Dieses letztere zerfällt mit konz. H₂SO₄ in *Diphenylbutanon* u. *rac. Äthyldeoxybenzoin*. Dehydratation von *l*-Methylhydrobenzoin mittels konz. H₂SO₄ führt zu *rac. Methyldeoxybenzoin* (V), wird die Dehydratation mittels verd. H₂SO₄ durchgeführt, so bleibt die opt. Aktivität bestehen, es bildet sich das linksdrehende Oxyd I, Anzeichen der B. einer Racemverb. wurden nicht gefunden. *l*-Äthylhydro-

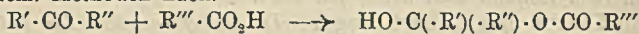
benzoin mit verd. H_2SO_4 dehydratisiert, gibt linksdrehendes Oxyd II, mit konz. H_2SO_4 bilden sich *Diphenylbutanon* u. *inakt. Äthyldeoxybenzoin*. — Die B. von rac. Methyldeoxybenzoin aus l-Methylhydrobenzoin läßt sich gut dem Mechanismus der Vinyldehydratation von TIFFENEAU u. ORECHOW (Bull. Soc. Chim. de France [4] 29. 422; C. 1921. III. 1083) einfügen, wenn man als Zwischenprod. der Einw. von konz. H_2SO_4 den substituierten Vinylalkohol (IV) annimmt. Vf. neigen jedoch zu der Ansicht, daß bei B. des rac. V sich zunächst linksdrehendes I bildet, das beim Übergang in V opt.-inakt. wird. Als Beweise hierfür können gelten, daß das Oxyd diese Umwandlung tatsächlich erleidet, u. daß das Rohprod. schwache Linksdrehung zeigt, während l-Methylhydrobenzoin (vgl. MC KENZIE u. WREN, Journ. Chem. Soc. London 97. 473 [1910]) rechtsdrehend ist.



Versuche. *Rac. Didiphenylmethyläthylenoxyd* (I), aus Bzl.-A. rhomb. Tafeln, F. 171—172°. Reagiert nicht mit CH_3MgJ ; mit h. NH_4OH bildet sich kein Aminoalkohol. — *Diphenylmethylacetaldehyd*; Semicarbazon F. 194—195°; Oxim F. 121 bis 122°. — *l-Didiphenylmethyläthylenoxyd*, $(C_{15}H_{14}O)_2$ (I), aus Bzl.-A. halbmondförmige Tafeln, F. 183—184°, ll. in Bzl. u. Chlf., l. in Aceton u. PAe., wl. in A. In Chlf. $[\alpha]_D^{15} = -76,8^{\circ}$ (l = 2, c = 2,2905); in Bzl. $[\alpha]_D^{15} = -76,2^{\circ}$ (l = 2, c = 2,100); die Drehung wird durch Zugabe einiger Tropfen alkoh. KOH nicht verändert. — *Rac. Methyldeoxybenzoin* (V) aus 1 g des vorigen + 20 cem konz. H_2SO_4 ; aus A. F. 49—51°. Dehydratation von l-Methylhydrobenzoin mittels konz. H_2SO_4 , nach 2 1/2 Stdn. Eingießen des Gemisches in Eiswasser, Extrahieren mit Ä. gab nach viermaligem Umkrystallisieren Krystalle mit F. 49—50,5°, die sich mit konz. H_2SO_4 schwach rot färbten (Anwesenheit des Glykols oder Oxyds) u. $\alpha_D = -0,09^{\circ}$ (l = 2) in A. hatten. Nach öfterem Umkrystallisieren aus A. wurde rac. Methyldeoxybenzoin erhalten. — *Rac. Didiphenyläthyläthylenoxyd* (II), aus A. Tafeln, F. 137 bis 138°. — *Diphenylbutanon*, F. 35—36°; Semicarbazon F. 194—195°. — *Äthyldeoxybenzoin*, aus PAe. Nadeln, F. 55—57°. — *l-Didiphenyläthyläthylenoxyd*, $(C_{16}H_{16}O)_2$ (II), aus Bzl.-A. rhomb. Tafeln, F. 167—168°, ll. in Bzl. u. Chlf., l. in Aceton u. PAe., wl. in A.; in Chlf. $[\alpha]_D^{17} = 91,5^{\circ}$ (l = 2, c = 2,125); in Bzl. $[\alpha]_D^{15,6} = -106,9^{\circ}$ (l = 2, c = 1,165), wird mittels konz. H_2SO_4 in rac. Äthyldeoxybenzoin u. Diphenylbutanon gespalten. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2148—55. 1924. Dundy, Univ. Coll., Univ. of St. Andrews.)

HABERLAND.

Mario Passerini, *Untersuchungen über die Systeme von Aldehyden und Ketonen mit organischen Säuren*. Da bisher keine Additionsprodd. von Aldehyden bezw. Ketonen mit organ. Säuren isoliert werden konnten, weist Vf. ihre B. durch physikal.-chem. Methoden nach.



Aus der Leitfähigkeitskurve von *Aceton-Essigsäuregemischen* folgt die B. einer Additionsverb. aus äquimol. Anteilen beider Verbb., ebenso aus den kryoskop. Unterss. der Systeme: *m-Nitrobenzaldehyd*-, bezw. *Piperonal*-, bezw. *Benzil-Benzoesäure*. Das letzte System zeigt keine äquimol. Zus. der Additionsverb., was Vf. auf den Einfluß der Temp.-Bedingungen auf die Konst. zurückführt. (Gazz. chim. ital. 54. 672—82. 1924. Florenz, Ist. di Studi Sup.)

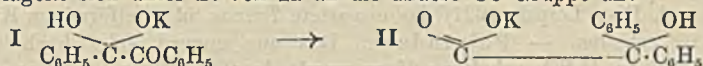
ZANDER.

G. Charrier und A. Beretta, *Darstellung der Diphensäure (Diphenyl-o,o'-dicarbonsäure)*. Vf. untersuchen die Oxydation des *Phenanthrenchinons* durch Permanganate. Bei Einw. von $Ca(MnO_4)_2$ bildet sich nur wenig Diphensäure neben anderen Rk.-Prodd. $KMnO_4$ gibt in alkal. Lsg. 60%, in wss. Lsg. geringere Aus-

beuten; letztere sind schwieriger vom Mangandioxydhydrat zu befreien. Bei Einw. von KMnO_4 in alkal. Lsg. direkt auf *Phenanthren* wird ebenfalls Diphensäure erhalten, in reinem Zustande, F. 227—228°, aber geringerer Ausbeute, bei 60-std. Einw. 40%. *Hydrophenanthrene* gehen ebenfalls bei Einw. von KMnO_4 in alkal. Lsg. teilweise in Diphensäure über. (Gazz. chim. ital. 54. 765—69. 1924. Pavia, Univ.)

ZANDER.

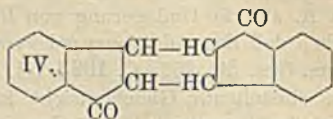
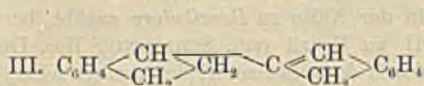
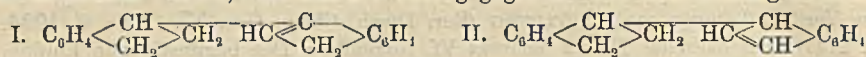
Georg Scheuing, *Einige Bemerkungen über die Benzilsäureumlagerung*. Zu der Veröffentlichung von SCHÖNBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1396; C. 1924. II. 2147) über dasselbe Thema bemerkt Vf. folgendes: Der begünstigende Einfluß, den Ä. auf die Umlagerung von *Benzil* in der Kälte zu *Benzilsäure* ausübt, besteht darin, daß das Additionsprod. von KOH an Benzil (vgl. SCHEUING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 252; C. 1923. III. 762) durch A. teilweise wieder zerlegt wird; das sich einstellende Gleichgewicht ist bedingt durch die Konz. des A. Wird diese durch indifferenten Ä. verändert, so verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Additionsprod. u. damit auch der Umlagerung. — Der Beweis dafür, daß zur Umlagerung des Benzils nur 1 Mol. KOH erforderlich ist, wird nur durch das vom Vf. isolierte Additionsprod. erbracht. Der Befund SCHÖNBERGS, daß die Umlagerung mit Alkoholat besser geht als mit KOH, ist darauf zurückzuführen, daß der von SCHÖNBERG verwandte A. wasserhaltig war. — Experimentell hat sich bisher der Nachweis, wie sich das Additionsprod. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OK})(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ umlagert, noch nicht erbringen lassen. Auf Grund der analogen Umlagerung von Benzilanil zu Diphenylanilinoessigsäure (vgl. REDDELIEN u. DANILOF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3132; C. 1922. I. 454) kann man jedoch annehmen, daß in dem Additionsprod. (I) H von OH u. C_6H_5 an der hydratisierten CO-Gruppe verdrängt werden, wodurch eine COOK-Gruppe gebildet wird; H u. C_6H_5 , die verdrängt wurden, lagern sich unter B. von II an die andere CO-Gruppe an:



Da die Ablösung des Alkyls von einer Alkoxygruppe schwerer eintreten wird als die Ablösung des H von OH, ist erklärlich, daß sich Alkoholatadditionsprodd. nicht zu Benzilsäure umlagern können. — Die Anschauungen des Vfs. decken sich mit denen von MICHAEL (Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 787; C. 1920. III. 181). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1963—65. 1924. Freiburg i. Br., Univ.) HABERLAND.

Hans Stobbe und **Eduard Färber**, *Polymere des Indens*. Das von WEISZGERBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1438; C. 1911. II. 206) aus Inden durch Eg. oder 50%ig. H_3PO_4 erhaltene *Diinden* entsteht auch durch verd. HCl u. H_2SO_4 verschiedener Konz., durch stärkere Säuren schneller, ferner langsam durch ZnCl_2 in konz. wss. Lsg., während 60%ig. H_2SO_4 u. 33%ig. AlCl_3 -Lsg. daneben ein höher sd., also wohl auch höher polymeres Prod. geben. HCl von etwas höherer Konz., als infolge hydrolyt. Dissoziation in der AlCl_3 -Lsg. anzunehmen ist, wirkt nicht so. Das Diinden zeigte nach Dest. im Vakuum u. Krystallisation aus Eg. auch, wenn es mehrfach mit 90%ig. A. extrahiert u. wiederholt dest. wurde, nur den von WEISZGERBER angegebenen F. 51°, nach Krystallisation aus A. oder Eg. mit Zusatz von wenig W. aber höheren, schließlich bei 57—58° konstanten, zeigte dann denselben Kp. wie das niedriger schm., behielt auch nach der Dest. den höheren F. Beide Präparate entfärben annähernd gleich schnell Br- u. KMnO_4 -Lsgg., sind also im Gegensatze zu der Annahme WEISZGERBERS ungesätt.; das tiefer schmelzende wird aber bei Autoxydation weit schneller angegriffen, u. die Grenze des Absorptionsbandes in äth. Lsg. ist bei ihm etwas weiter nach dem sichtbaren Spektrum vorgeschoben. Für die weiteren Verss. wurde nur das höher schm. Prod. benutzt. Es addiert Br zum Dibromid $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Br}_2$, das bei Einw. von Alkalien oder bei

Vakuumdest. das Br wieder vollständig abgibt. Bei Oxydation mit CrO_3 entsteht α -Hydrindon, es muß also in der ungesätt. Verb. ein in α -Stellung substituierter Hydrindenkern wie im Distyrol vorliegen. Von den möglichen Formeln werden auf Grund des spektroskop. Verh. (kontinuierliches Spektrum mit ganz flachem, schmalen Band bei niedriger Konz., dem des Distyrols analog) den Formeln I. u. II., die nach der THIELESCHEN Hypothese der oszillierenden Doppelbindung zusammenfallen würden, oder III. der Vorzug gegeben. Die Entscheidung zwischen



ihnen durch Oxydation des durch Red. mit Na u. A. erhaltenen Dihydrodiindens zu erbringen, wobei aus I. u. II. nur α -Hydrindon, aus III. daneben auch β -Hydrindon entstehen sollte, mißlang, denn die Oxydation dieses Prod. mit CrO_3 verlief so weitgehend, daß Ketone überhaupt nur in Spuren nachgewiesen werden konnten. Mit der Annahme eines durch α -Hydrindenyl substituierten Indens in Einklang steht die B. eines sehr unbeständigen, daher schwer isolierbaren roten Pikrats, sowie die Möglichkeit weiterer Polymerisierung durch konz. H_2SO_4 (bräunliche, amorphe gesätt. Prodd.), anscheinend auch durch gasförmiges HBr (rotes, Br-freies Öl). — Ein gesätt. Diinden suchten Vf. aus *Truxon* (IV.) durch Red. nach CLEMMENSEN zu gewinnen. Es entstand in geringer Ausbeute ein Öl, dessen Analyse nur annähernd, dessen Mol.-Gew. befriedigend auf $\text{C}_{18}\text{H}_{16}$ stimmte, das bei der geringen Menge nicht weiter gereinigt werden konnte. Später hat Fritz Zschoch (vgl. Diss. Leipzig 1921) das erwartete *Truxan* in tafelförmigen Krystallen vom F. 116° erhalten. — Polyindene. Das aus unverd. oder hoch-%ig. gel. Inden mit 95%ig. H_2SO_4 erhaltene Harz wurde durch häufiges Umfällen aus Bzl.-Lsg. mit A. als weißes, amorphes, geruchloses Pulver erhalten, *Metainden*, F. unscharf, bei verschiedenen Präparaten zwischen 220 u. 280° , Mol.-Gew. wesentlich zwischen $(\text{C}_9\text{H}_8)_{16}$ u. $(\text{C}_9\text{H}_8)_{22}$ schwankend, bei längerem Erhitzen auf 200° unter geringer Erhöhung des Mol.-Gew. nur wenig verändert, von ca. 350° an unter gewöhnlichem Druck oder im Vakuum langsam depolymerisiert, wobei zuerst monomeres Inden überdest., dann ein gelbliches Öl, das das ungesätt. Diinden enthält. Im Rohr tritt schon bei wenig über 200° weitgehende Zers. ein. Ähnlich, aber langsamer als konz. H_2SO_4 wirkte AlCl_3 , noch langsamer ZnCl_2 u. CaCl_2 . — Bei Beleuchtung von Inden, unter N_2 in Glasröhren eingeschm., durch Bogenlampenlicht wuchs der Brechungsexponent nur wenig, aber schneller als im Dunklen; unter Annahme, daß der Brechungsexponent proportional dem Polymergehalte steigt, zeigt die Kurve, daß nach einer anfänglichen Induktionszeit, in der die Rk. anomal verläuft, eine n., dem Massenwirkungsgesetz folgende, nicht autokatalyt. B. der Polymeren vor sich geht. Nach ca. 1jähriger Belichtung an Sonne unter N_2 hatten sich verhältnismäßig geringe Mengen eines 8-fach u. eines 16-fach polymeren Indens gebildet, von denen das letzte ident. mit *Metainden* sein kann. Bei Ggw. von Spuren Luft ist die Menge der gebildeten Polymeren größer, bei Verwendung von 50%ig. Lsg. des Indens in Bzl. sehr viel geringer. Unter Luft belichtet, schied Inden nach baldiger Gelbfärbung krystallin. Flocken aus unter rascher Zunahme des Brechungsexponenten. — Unter N_2 erhitztes reines Inden verändert sich bei 115 – 118° in Brechungsexponenten u. chem. Verh. nur wenig, erst bei 190 – 200° im Rohr rascher. Nach 90 Stdn. enthält dann die kolophoniumartige M. nur noch wenig monomeres Inden, etwas *Truxen*, hauptsächlich ein Gemisch von Isomeren.

darunter ein 8 faches u. ein 12 faches, kein 4 faches. — Wss. J-KJ-Lsg. (vgl. R. MEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 1629; C. 1912. II. 181) liefert ein Gemisch hochmolekularer Polymeren, die gleichzeitig zum Teil jodiert werden. Eins der isolierten Prodd., *Joddodekainden*, entsprach der Zus. $C_{108}H_{95}J$, ein zweites enthielt so wenig J, daß es wahrscheinlich nur ein durch jenes verunreinigtes Polyinden ist. Im Sonnenlichte mit J in Bzl. bildet Inden meist J-haltige Harze, bei Luft-ausschluß wurde hierbei noch nicht $\frac{1}{100}$ der für Indendijodid berechneten Menge J gebunden. Ein unter gewissen Bedingungen ausgeschiedenes kristallin. Jodid ist wahrscheinlich *Indendijodid*.

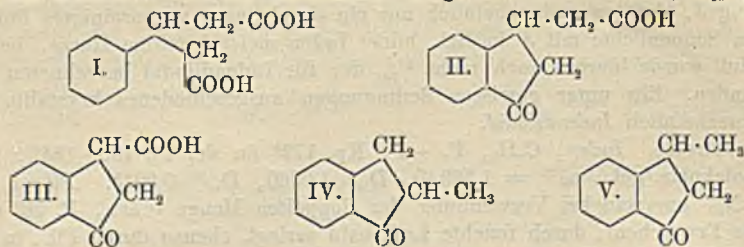
Versuche. *Inden*, C_9H_8 , F. -2° , Kp. 179° (in der Fl. 183—184 $^\circ$), in Bzl. monomolekular gel., $n_D^{20} = 1,56940$, $D_4^{20} = 1,0060$, $D_4^{20} = 0,9915$. *Pikrat*, C_9H_8 , $C_6H_3O_7N_3$, nur rein bei Verwendung der doppelten Menge Inden, F. 96° (vorher gelindes Erweichen), durch feuchte Luft bald zerlegt, ebenso durch Fll., in denen die Löslichkeit der Komponenten verschieden ist. — *Diinden*, $C_{18}H_{16}$, F. $57-58^\circ$ (vgl. oben). — *Diindendibromid*, $C_{18}H_{16}Br_2$, Krystalle (aus Ä.), F. $120-121^\circ$, l. in den meisten Fll. — *Dihydrodiinden*, $C_{18}H_{18}$, stark blau fluoreszierende Fl., bei -25° nicht erstarrt, Kp.₂₀ $225-226^\circ$, Kp.₅₀ $239-241^\circ$, mit konz. H_2SO_4 hellrot ohne Lsg., bei Erwärmen Dunkelfärbung u. Geruch von SO_2 . — *Joddodekainden*, $C_{108}H_{95}J$, schwammige Flocken (aus Lsg. in Bzl. durch Ä.), F. $200-210^\circ$ (Gasentw.), l. in Bzl., Chlf. usw. schwachgelb mit violetter Fluoreszenz, enthält das J sehr fest gebunden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1838—51. 1924.)

SPIEGEL.

Eric Alfred Speight, Arnold Stevenson und Jocelyn Field Thorpe, *Der Einfluß von Substituenten auf die Bildung von 1-Hydrindonderivaten aus β -Phenylpropionsäuren*. (Vgl. ATTWOOD, STEVENSON u. THORPE, Journ. Chem. Soc. London 123. 1755; C. 1923. III. 1318.) β -Phenylglutarsäure (I), die als CH_2COOH -substituierte β -Phenylpropionsäure anzusehen ist, geht bei 100° mit konz. H_2SO_4 in das Hydrindonderiv. II über; bei gewöhnlicher Temp. tritt kein Ringschluß ein. Der Äthylester von I bildete unter dem Einfluß von konz. H_2SO_4 kein Hydrindonderiv. bei gewöhnlicher Temp.; bei 100° wurde der Ester jedoch hydrolysiert u. lieferte II. Benzylmalonsäure (α -Carboxy- β -phenylpropionsäure) wird selbst in der Kälte durch konz. H_2SO_4 zers. Phenylbernsteinsäure (β -Carboxy- β -phenylpropionsäure) wird bei gewöhnlicher Temp. durch konz. H_2SO_4 nicht angegriffen, bei 100° entsteht III. — Benzoylmalonsäureäthylester wurde bei 100° durch konz. H_2SO_4 zers. zu Benzoesäure, bei gewöhnlicher Temp. zu Benzoylessigsäure. Diese letztere ist das β -Ketoderiv. der β -Phenylpropionsäure; Ringbildung tritt demnach mit dieser Verb. bei gewöhnlicher Temp. nicht ein, bei 100° findet vollständige Zers. statt. Das α -Ketoisomere (Phenylbrenztraubensäure) wird durch H_2SO_4 schon bei gewöhnlicher Temp. zers. — Benzylmethylmalonsäure (α - CH_3 u. $COOH$ -substituierte β -Phenylpropionsäure) geht bei 100° durch konz. H_2SO_4 über in IV, eine Verb., die mittels H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temp. oder bei 100° auch aus Benzylpropionsäure erhalten werden kann. α - C_2H_5 -substituierte β -Phenylpropionsäuren zeigen ähnliches Verb. wie die eben beschriebenen CH_3 -substituierten. Phenylmethylisobernsteinsäure wird bei 100° vollkommen zers., bei gewöhnlicher Temp. bildet sich Malonsäure. β -Phenylbuttersäure gibt sowohl bei gewöhnlicher Temp., als auch bei 100° V. — β -Phenylpropionsäure geht, mit konz. H_2SO_4 bei 130° behandelt, in 1-Hydrindon über. — Die aufgeführten Rkk. zeigen, daß zum Ringschluß bei β -Phenylpropionsäuren weder eine zweite $COOH$ -Gruppe, noch ein β -Substituent erforderlich ist. Eine α -ständige $COOH$ -Gruppe scheint Ringschluß zu verhindern. Eine β -ständige $COOH$ -Gruppe begünstigt die B. des Ringes; Alkylgruppen in α - oder β -Stellung wirken sehr günstig.

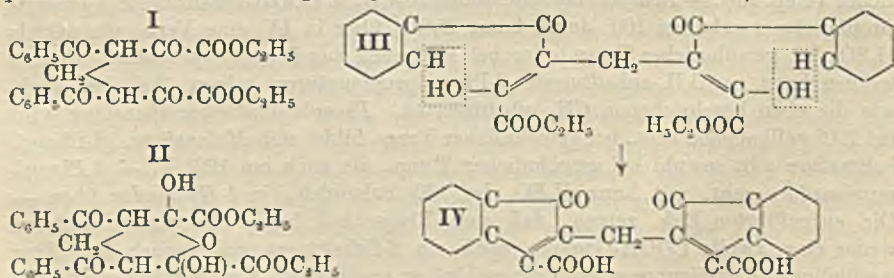
Versuche. Der Ringschluß wurde so bewirkt, daß die betreffende Säure mit der 5—10-fachen Menge konz. H_2SO_4 16—20 Stdn. entweder bei Zimmertemp. oder

bei 100° stehen gelassen wurde; darauf wurde auf Eis gegossen u. eventuell mit Ä. extrahiert. — 1-Ketohydrinden-3-essigsäure, $C_{11}H_{10}O_3$ (II), aus W. Tafeln, aus Bzl. oder PAc. Prismen, F. 154,5°; Lsg. in Alkali wird beim Kochen oder Stehen rot, durch Ansäuern wird II unverändert ausgefällt; Semicarbazon, $C_{12}H_{13}O_3N_3$,



wird bei 240° dunkel, F. u. Zers. bei 249°; durch alkal. $KMnO_4$ -Lsg. wird II zu Phthalsäure oxydiert. — β -Phenylglutarsäureäthylester, $C_{15}H_{20}O_4$, farb- u. geruchloses Öl, Kp.₇₆₀ 174—175°. — 1-Ketohydrinden-3-carbonsäure, $C_{10}H_8O_3$ (III), aus W. oder Bzl.-PAe. Tafeln, F. 84°, die im Vakuumexsiccator in eine wasserfreie Form übergehen, F. 120°; Ag-, Pb-, Cu-, Ba-, Fe- u. Ca-Salze werden aus wss. Lsg. des NH_4 -Salzes gefällt; Semicarbazon, $C_{11}H_{11}O_3N_3$, aus A. bei 220° dunkel werdend, F. u. Zers. bei 231°. Die Säure wird mittels $CrO_3 + H_2SO_4$ zu Phthalsäure oxydiert. — 1-Keto-2-methylhydrinden (IV), Semicarbazon F. 198°. — 1-Keto-2-äthylhydrinden, $C_{11}H_{12}O$ (analog IV), Öl mit schwachem angenehmem Geruch, Kp.₂₂ 143—144°; Semicarbazon, $C_{12}H_{13}ON_3$, aus A. Prismen, F. 202° unter geringer Zers. — 1-Keto-3-methylhydrinden (V), Semicarbazon F. 208°. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2185—92. 1924. South Kensington, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) HABERLAND.

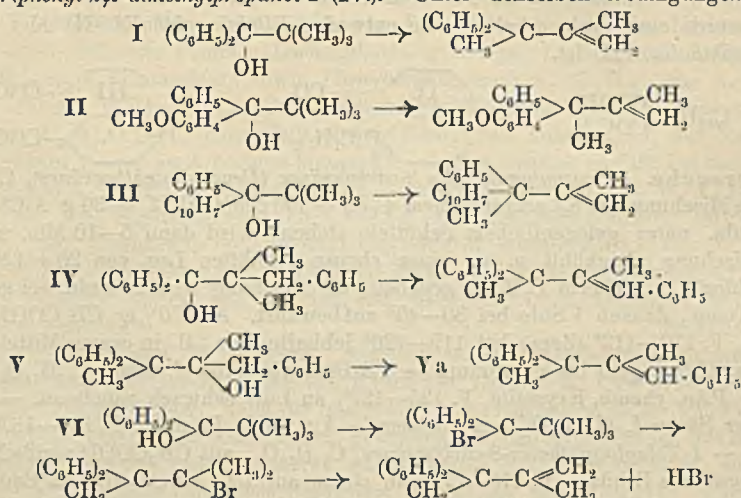
H. Gault und A. Funke, *Die Alkylidendibenzoylbrenztraubensäureester*. 1 Mol $CH_2O + 2$ Mol Benzoylbrenztraubensäureester kondensieren sich (in der Schmelze oder in alkoh. Lsg.) in Ggw. von $NH(C_2H_5)_2$ zum Methylendibenzoylbrenztraubensäureäthylester (I); die entstehende Verb. scheint ein Monohydrat von I zu sein. Die wasserfreie Form wird auch durch Erhitzen auf 110° nicht erhalten, da beim Vers. sie darzustellen, CO u. CO_2 gleichzeitig abgespalten werden. Die alkoh. Lsg. des Monohydrats färbt sich mit $FeCl_3$ schwach rot, das durch teilweise Dehydratation erhaltene Prod. gibt in alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ intensive Rotfärbung, woraus Vf. schließen, daß dem Monohydrat Konst. II zukommt; diese Verb. II kristallisiert in Nadeln, F. 95°, u. ist l. in organ. Mitteln außer PAc.; Diphenylhydrazon, F. 100°. Durch sd. verd. Mineralsäuren findet Aufspaltung zu $C_2O_4H_2$ u. Diphenylpentandion statt; da diese Spaltung auch durch Alkalien bewirkt wird, ist die Darst.



der freien Säure noch nicht möglich gewesen. Durch 24-std. Einw. von konz. H_2SO_4 auf den Ester bei gewöhnlicher Temp. entsteht durch intramolekulare Abspaltung von $2H_2O$ der Methylendisindoncarbonsäureester u. die entsprechende Säure (IV). — Durch Kondensation von CH_3CHO bezw. Önanthol mit Benzoylbrenz-

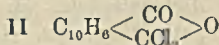
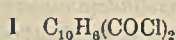
traubensäure entstehen Äthyliden- bezw. Önanthylidendibenzoylbrenztraubensäureester. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 535—37. 1924.) HABERLAND.

Pauline Ramart, *Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf einige tertiäre Alkohole.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 400; C. 1924. II. 1788.) Nachstehend genannte tertiäre Alkohole geben in Eg.-Lsg. bei $\frac{1}{2}$ std. Behandeln mit HBr bei 40—50° unter Abspaltung von H₂O Äthylen-KW-stoffe, indem gleichzeitig eine CH₃-Gruppe sich umlagert: 1,1-Diphenyl-2,2-dimethylpropanol-1 (I), 1-Phenyl-1-anisyl-2,2-dimethylpropanol-1 (II), 1-Phenyl-1-naphthyl-2,2-dimethylpropanol-1 (III) u. 1,1,3-Triphenyl-2,2-dimethylpropanol-1 (IV). Unter denselben Bedingungen bildet



sich aus 1,3,3-Triphenyl-2-methylbutanol-2 (V) der KW-stoff Va. Br-Derivv. werden in keinem Falle gebildet. Die B. der Äthylen-KW-stoffe kann man nach oben stehenden Schema VI erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 634—36. 1924.) HABERLAND.

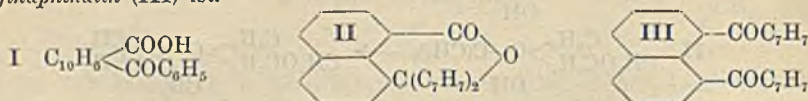
Frederick Alfred Mason, *Derivate der 1,8-Naphthalsäure.* Teil I. *Darstellung und Eigenschaften des 1,8-Naphthalylchlorids.* Die Darst. der Verb. (I oder II) gelingt durch Einw. von PCl₅ auf Naphthalanhydrid in POCl₃. Mit Phenol reagiert die Verb. unter B. von Phenolphthalein, mit Resorcin entsteht Naphthofluorescein, mit alkylierten m-Aminophenolen werden Naphtharhodamine gebildet. Mit Alkoholen entsteht ein Gemisch der Diester u. Naphthalanhydrid; mit Bzl. in Ggw. von AlCl₃ entsteht die 1,8-Benzoylnaphthoesäure; durch Einw. von Anilin entsteht eine hellgelbe Verb. Diese letzten beiden Rkk. sprechen dafür, daß dem Chlorid Konst. I zukommt.



Versuche. Naphthalylchlorid, C₁₀H₆O₂Cl₂, Darst.: 100 g aus h. 70%ig. HNO₃ umkrystallisiertes, gut getrocknetes Naphthalanhydrid + 150 g PCl₅ + 150 cm POCl₃ werden 40—60 Stdn. unter Rückfluß gekocht (Ausschluß von Feuchtigkeit); nach Filtrieren werden unter vermindertem Druck 200 cm POCl₃ abdest. u. zum erkalteten Rückstand 150 cm trockner CS₂ zugegeben; farblose bis hellgelbe Prismen, F. 84—86°; Ausbeute 68%, ll. in POCl₃, CHCl₃, C₂H₂Cl₄, wl. in PAe.; wird durch W. sofort in das Anhydrid zers.; die Krystalle sind selbst in zugeschmolzenen Gefäßen nicht lange beständig; sie rauchen stark an der Luft, bis sich eine schützende Anhydridschicht gebildet hat; bei der Dest. im Vakuum tritt Zers. ein. — Naphthalsäurediäthylester aus CH₃OH, F. 58—60°. — Dimethylester aus CH₃OH, F. 101 bis

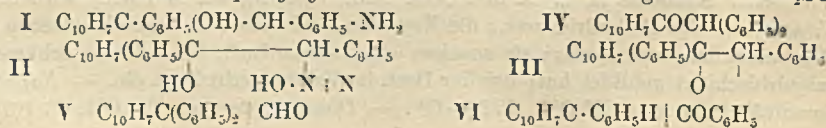
102°. — *Di-n-butylester*, $C_{20}H_{34}O_4$, aus CH_3OH , F. 52—53°. Mit Benzylalkohol entstand kein Ester, sondern nur Naphthalanhydrid. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2116—19. 1924.)
HABERLAND.

Frederick Alfred Mason, *Derivate der 1,8-Naphthalsäure*. Teil II. *Darstellung und Eigenschaften der 1-Benzoylnaphthalin-8-carbonsäure und ihrer Derivate*. (I. vgl. vorst. Ref.). Die Darst. der *Benzoylnaphthoesäure* (I) gelang durch Kondensation von 1,8-Naphthalylechlorid mit C_6H_6 ; ein Ringschluß dieses Deriv. zu einer dem Anthrachinon analog konstituierten Verb. gelang bisher nicht. Homologe Derivv. von I wurden erhalten mittels *Toluol* u. den drei *Xylole*n. Bei Darst. des Toluyl-deriv. wurde eine Verb. erhalten, die entweder *Ditolylnaphthalid* (II) oder *1,8-Ditolylnaphthalin* (III) ist.



Versuche. *1-Benzoylnaphthalin-8-carbonsäure* (*Benzoylnaphthoesäure*), $C_{18}H_{12}O_3$ (I), eine Mischung von 8,4 cem trockenem C_6H_6 + 100 cem C_2H_5Cl + 30 g $AlCl_3$ bleibt 2—3 Stdn. unter gelegentlichem Schütteln stehen, wird dann 5—10 Min. in einer Kältemischung abgekühlt u. zu einer ebenso gekühlten Lsg. von 20 g 1,8-Naphthalylechlorid in 100 cem C_2H_5Cl gegeben; die Mischung wird 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temp., danach 1 Stde bei 30—40° aufbewahrt. Aus 70%ig. CH_3COOH weiße Nadeln, F. 110—112° (Zers.) bei 115—120° lebhaft Zers., ll. in organ. Mitteln, Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb bis gelbbraun. — *1,8-Benzoylnaphthoylechlorid*, $C_{18}H_{11}O_2Cl$, aus Bzl. + P.Ae. rhomb. Krystalle, F. 125—127°, an Luft schwach rauchend. — *Äthylester* der Säure I, $C_{20}H_{16}O_3$, aus vorigem + A.; weiße Prismen, F. 166—167°, ll. in h. Bzl. — *1-Tolylnaphthalin-8-carbonsäure*, $C_{10}H_{14}O_3$; aus CH_3COOH weiße Nadeln; bei langsamem Erhitzen F. 175—177°; in einem auf 150° vorgewärmtem Bad. schm. die Säure u. wird wieder fest; in einem auf 125° vorgewärmtem Bad, F. 135—137°. Lsg. in konz. H_2SO_4 orange, auf Zusatz eines Tropfens HNO_3 grün fluoreszierend. — *1,8-Ditolylnaphthalid* (?) oder *1,8-Ditolylnaphthalin* (?), $C_{20}H_{20}O_2$ (II oder III), wird erhalten, wenn das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbad erhitzt wird; aus Eg. Nadeln, F. 234°, unl. in h. A., Lsg. in konz. H_2SO_4 tief scharlachrot. — *o-Xylolynaphthoesäure*, $C_{20}H_{16}O_3$, wie die beiden folgenden aus 70%ig. Essigsäure weiße Nadeln, F. 147—149°; Lsg. in konz. H_2SO_4 bräunlich-scharlachrot, in dünner Schicht fleischfarben; auf Zusatz von HNO_3 orangebraun. — *m-Xylolynaphthoesäure*, F. 214 bis 215°, Lsg. in H_2SO_4 wie vorige; auf Zusatz von HNO_3 tief orange gelb werdend. — *p-Xylolynaphthoesäure*, F. 158—159°, in konz. H_2SO_4 bräunlich-orangefarben, durch HNO_3 bräunlichgelb werdend. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2119—23. 1924. Oxford, DYSON PERRINS Lab.)
HABERLAND.

Alex. Mc Kenzie und Walter Samuel Dennler, *Eliminierung der Amino-gruppe tertiärer Aminoalkohole*. II. *Die Semipinakolindesaminierung von β -Oxy- α,β -diphenyl- β -naphthyläthylamin*. (I. vgl. Mc KENZIE u. RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. London 123. 79; C. 1923. I. 925.) Die l. c. genannte, durch Einw. von HNO_3 auf das Amin (I) erhaltene Verb. $C_{24}H_{18}O$ hat sich als *Diphenylacetonaphthon* (IV) erwiesen. Ihre Entstehung ist wahrscheinlich (vgl. Mc KENZIE u. ROGER, Journ. Chem. Soc. London 125. 844; C. 1924. II. 37) unter intermediärer B. von II u. III erfolgt u. durch Wanderung einer C_6H_5 -Gruppe in III. Die Verb. IV entsteht neben VI auch aus α -Naphthylhydrobenzoin bei der Behandlung mit konz. H_2SO_4 ;



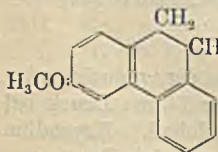
mit h. verd. H_2SO_4 wurden als Reaktionsprodd. isoliert: *Diphenyl-naphthylacetaldehyd* (V), α -*Naphthyl-desoxybenzoin* (VI) u. *Diphenyl-naphthyläthylenoxyd*.

Versuche. Dehydratation von α -*Naphthylhydrobenzoin*: 20 g des Glykols + 160 g W. + 200 g konz. H_2SO_4 werden 90 Min. gekocht u. das Öl mit Bzl. extrahiert; bei Zugabe von A. fällt *Diphenyl-naphthyläthylenoxyd*, F. 180—181°, aus. Das aus der Mutterlage auskrystallisierende Gemisch von großen rhomb. Prismen u. amorpher Substanz wurde meehan. getrennt. Die Prismen waren α -*Naphthyl-desoxybenzoin*, $C_{24}H_{18}O$ (VI), F. 109—110°; mit konz. H_2SO_4 rötlichbraun, dann hellgelb u. grün werdend. Die amorphe Substanz, die außer VI isoliert wurde, F. 104—106°, war ein Gemisch von V u. VI u. gab bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH folgende Prodd.: *Diphenyl-naphthylmethan*, $C_{23}H_{18}$, aus A. F. 152° u. HCOOH (aus V entstanden), sowie *Phenyl-naphthylmethan*, $C_{17}H_{14}$, aus A. Tafeln, F. 58°, *Pikrat*, F. 98—101° u. *Benzoessäure* (aus VI entstanden). — *Diphenylacetone-naphthon*, $C_{24}H_{18}O$ (IV), dargestellt durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf *Naphthylhydrobenzoin* (wobei auch geringe Menge VI erhalten wurde), zerfällt bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH in *Diphenylmethan* u. α -*Naphthoesäure*, aus W. F. 159,5 bis 160,5°; bei der Oxydation mit CrO_3 + Eg. entsteht *Benzophenon*. Synthese von IV: aus *Naphthalin* + *Diphenylacetylchlorid* mittels $AlCl_3$; aus A. rhomb. Tafeln, F. 107—108° oder aus α -*Naphthyl-MgBr* + *Diphenylacetylchlorid*; F. 108 bis 109° (Journ. Chem. Soc. London 125. 2105—10. 1924. Dundee, Univ. Coll., St. Andrews Univ.)

HABERLAND.

A. Windaus und W. Eickel, *Synthese einiger Dihydrophenanthren-derivate*.

Über den Verlauf dieser Synthese vgl. KIRCHNER (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1921. 154; C. 1923. I. 944). Nach ihr lassen sich — im Gegensatz zu der von PSCHORR — auch 9-alkylierte Phenanthren-deriv. gewinnen, da sich Oxindol auch mit Ketonen kondensiert. Um den *Colchicinderiv.* nahestehende Verb. zu erhalten, wurde in den *9,10-Dihydrophenanthren-9-carbonsäuren* das CO_2H nach CURTIUS durch $NH \cdot CO_2C_2H_5$ ersetzt. Bei energ. Behandlung dieser Urethane mit starker HCl entstehen nicht etwa die 9-Aminodihydroverb., sondern auffallenderweise unter Abspaltung von NH_3 die betreffenden Phenanthrene selbst. Dieser glatte Abbau kann für die *Synthese von Phenanthren-deriv.* von Bedeutung sein. — *3-p-Methoxybenzyl-oxindol*, $C_{16}H_{15}O_2N$. Durch Hydrieren von *3-p-Methoxybenzaloxindol* in A. + wenig Eg. (+ Pd-Mohr). Nadeln aus verd. A., F. 114°. — Überführung in die *3-Methoxy-9,10-dihydrophenanthren-9-carbonsäure*, $C_{16}H_{14}O_3$, analog KIRCHNER (l. c.). Sie wird der sauren Fl. mit Ä. entzogen u. bildet Krystalle aus verd. A., F. 155°, unl. in W., sonst ll. außer in PAe. Ausbeute 15%. — *Methylester*, $C_{17}H_{16}O_3$. Mit CH_3N_2 . Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 98°. — *Hydrazid*, $C_{16}H_{16}O_2N_2$. Nadelchen aus verd. A., F. 152—153°. — *Azid*, Zers. gegen 72°. — *Urethan* $C_{18}H_{19}O_3N$ (Formel nebenst.) Aus dem Azid mit absol. A. Blättchen aus verd. A., F. 124 bis 125°. Gibt bei der Spaltung mit HCl *3-Methoxyphenanthren*, F. 60°. — *3-[3',4'-Methylenedioxybenzyl]-oxindol*, $C_{18}H_{15}O_3N$. Durch Hydrieren des Kondensationsprod. von Piperonal u. Oxindol.



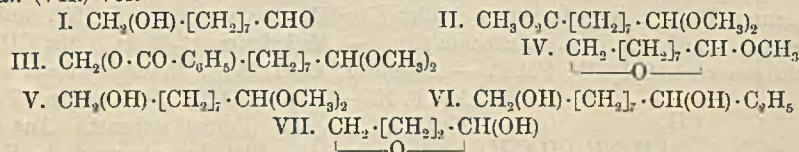
Nadelchen aus verd. A., F. 138—139°. — *2,3(3,4)-Methylenedioxy-9,10-dihydrophenanthren-9-carbonsäure*, $C_{16}H_{12}O_4$. Nadeln, F. 192—193°, unl. in W., sonst ll. Ausbeute 20%. — *Methylester*, $C_{17}H_{14}O_4$. Nadelchen, F. 107—108°. — *Hydrazid*, $C_{16}H_{14}O_3N_2$, Nadelchen, F. 187—189°. — *Azid*, Zers. gegen 95°. — *Urethan* $C_{18}H_{17}O_4N$. Blättchen, F. 150—152°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1871—75. 1924.) LINDENBAUM.

A. Windaus, H. Jensen und A. Schramme, *Synthese des 9-Methylphenanthrens*. Die Auffassung des durch Abbau des *Colchicins* erhaltenen KW-stoffs $C_{15}H_{12}$ als *9-Methylphenanthren* (vgl. LIEBIGS Ann. 439. 59; C. 1924. II. 2164) wird durch:

Synthese nach der neuen Methode (vorst. Ref.) als richtig erwiesen. — Verb. $C_{10}H_{13}ON$. Durch Kondensation von Oxindol u. Acetophenon mittels Piperidin (Rohr, 180°, 8 Stdn.). Goldgelbe Tafeln aus A., F. 193—194°, unl. in W., fast unl. in PAc., zl. in A., Ä., Essigester, Bzl., sl. in Chlf. — Verb. $C_{16}H_{15}ON$. Durch Hydrieren des vorigen in A. (+ Pd-Mohr) bei 75° u. 30 at (8 Stdn.). Nadeln aus verd. A., F. 130°, ll. außer in W., PAc. — 9-Methyl-9,10-dihydrophenanthren-10-carbonsäure, $C_{16}H_{14}O_2$. Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 190°. Ausbeute sehr gering. — Methyl ester, $C_{17}H_{16}O_2$. Nadeln aus verd. CH_3OH , F. 64°. — Der weitere Abbau führt ohne Isolierung der Zwischenprodd. sehr glatt zum 9-Methylphenanthren, $C_{15}H_{12}$. Nach Sublimation Nadeln aus verd. A., F. 90—91°. — Pikrinsäureverb. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 152—153°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1875—77. 1924. Göttingen, Univ.)

LINDENBAUM.

Burkhardt Helferich und Wilhelm Schäfer, *Oxyaldehyde* (VII.). (VI. vgl. HELFERICH u. RUSSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 759; C. 1923. I. 1153.) Durch Ozonspaltung wurden aus Oleinalkohol der 1,9-Oxynonylaldehyd (I.) erhalten, aus Acetyl- u. Benzoyloleinalkohol die entsprechenden Derivv. des genannten Oxyaldehyds, aus Ölsäuremethyl- u. äthylester die Esteraldehyde mit n. C_9 -Kette. Wie n-Nonylaldehyd lieferten auch der Methyl ester aldehyd u. der Benzoyloxyaldehyd mit CH_2O u. 1% HCl glatt die Diacetale II. u. III., I. dagegen, wenn auch nur in geringer Ausbeute, das Halbacetal IV. mit innerer O-Brücke, ganz den Methylhalbacetalen von γ - u. δ -Oxyaldehyden entsprechend. Die Neigung zur B. von O-Brücken zwischen CO- u. OH-Gruppe besteht also noch bei >3 C-Atomen zwischen beiden unter Entstehung vielgliedriger Ringe. Das Diacetal (V.) von I. ließ sich nur auf einem Umwege, durch Verseifung des Benzoyloxyacetals, gewinnen. Hauptprod. bei der Behandlung mit CH_2O u. HCl ist ein Kondensationsprod., das durch Zusammentritt von 2 Moll. I. unter Austritt von $1H_2O$ zu entstehen scheint. Ähnliche Prodd., vielleicht disaccharidartige Gebilde, entstehen auch durch Behandlung von I. mit Spuren von Säuren. — Bzgl. der Frage, ob der freie Oxyaldehyd in Cyclo- oder in Oxoforn vorliegt, kann nur aus der B. des sekundären Alkohols (VI.) mit C_2H_5MgBr auf das Vorliegen der zweiten in äth. Lsg. geschlossen werden. γ -Oxy-n-butrylaldehyd, durch Ozonspaltung aus Penten-4-ol-1 gewonnen, liegt dagegen nach dem Verh. gegen ammoniakal. Ag-Lsg. u. fuchsinschweflige Säure wie auch nach seiner Mol.-Refraktion wesentlich in der Cycloform als 1-Oxytetrahydrofuran (VII.) vor.

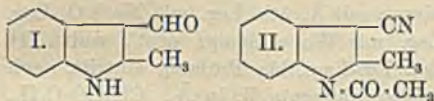


Versuche. ω -Oxy-n-nonylaldehyd, $C_9H_{18}O_2$ (I.). Nach der reduzierenden Spaltung des Oleinalkoholozonids geht bei Dest. des Prod. unter 14 mm Druck bei 70—110° Nonylaldehyd über, dann bei 145—180° der Oxyaldehyd. Krystallin. Pulver (aus wenig Xylol), F. 58°, reduziert Fehlingsche Lsg. bei gelindem Erwärmen, gibt mit ammoniakal. Ag-Lsg. Ag-Spiegel, färbt fuchsinschweflige Säure. — Essigsäureester des Oleinalkohols, $C_{20}H_{38}O_2$, wasserhelles, schwach esterartig riechendes Öl, Kp.₁₄ 216—220°, D.^{18.5} 0,8757, $n_D^{18.5} = 1,4511$. — ω -Acetyloxy-nonylaldehyd, fast geruchloses Öl, Kp.₁₄ 163°, D.²⁰ 0,9268, $n_D^{18.5} = 1,4391$. Verh. wie beim freien Oxyaldehyd. — Benzoesäureester des Oleinalkohols, $C_{25}H_{40}O_2$, farb- u. geruchloses Öl, Kp.₁₅ 273—275°, D.¹⁹ 0,9439, $n_D^{19.3} = 1,4918$. — ω -Benzoyloxy-nonylaldehyd, $C_{16}H_{22}O_3$, ölige Fl., Kp.₁₄ 215—217°, D.¹⁹ 1,0571, $n_D^{19.3} = 1,4994$, gewöhnliche Aldehydeigenschaften. — Nonanal-9-säure-1-äthylester, $C_{11}H_{20}O_2$, unangenehm fett-

artig riechende Fl., D.^{18.5} 0,9961, $n_D^{18.5} = 1,4418$, *Methylester*, C₁₀H₁₈O₃, ebenso, D.^{18.7} 0,9938, $n_D^{18.7} = 1,4426$. — *Dimethylacetal des Nonylaldehyds*, C₁₁H₂₂O₂, Kp.₁₆ 96—98°, D.¹⁸ 0,8733, $n_D^{18.5} = 1,4246$. — *Dimethylacetal des Nonanal-9-säure-1-methylesters*, C₁₂H₂₄O₄ (II.), Kp.₁₄ 148—150°, D.¹⁹ 0,9379, $n_D^{18.8} = 1,4312$. — *Dimethylacetal des ω-Benzoyloxynonylaldehyds*, C₁₈H₂₈O₄ (III.), Kp.₁₆ 234—235°, D.¹⁹ 1,0096, $n_D^{19} = 1,4862$. — *Methylhalbacetal des ω-Oxynonylaldehyds*, C₁₀H₂₀O₂ (IV.), obstartig riechende Fl., Kp.₁₆ 125—130°, D.^{18.5} 0,8892, $n_D^{18.5} = 1,4306$. — *Dimethylacetal des ω-Oxynonylaldehyds*, C₁₁H₂₂O₃ (V.), Kp.₁₄ 158—160°, D.¹⁹ 0,9329, $n_D^{19.2} = 1,4441$. — *Kondensationsprodd. des ω-Oxynonylaldehyds*, C₁₈H₃₀O₃ (?), Kp.₁₆ 210—220° bezw. Kp.₁₄ 200—220°, reduzieren Fehlingsche Lsg. erst nach Hydrolyse. — *n-Undecandiol-1,9*, C₁₁H₂₂O₂ (VI.), geruchloses Öl, Kp.₁₄ 175°, D.¹⁸ 0,9273. — *Penten-4-ol-1*, HO·CH₂·CH₂·CH₂·CH:CH₂, aus Allylmalonester durch Na, Kp. 142°. — *γ-Oxy-n-butylaldehyd*, 1-Oxytetrahydrofuran, C₄H₈O₂ (VII.), D.¹⁸ 1,0447, $n_D^{18} = 1,4291$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1911—17. 1924. Frankfurt a. M., Univ.) SPIEGEL.

Reinhard Seka, *Zur Kenntnis substituierter Indolderivate* (II.). (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2058; C. 1923. III. 1412.) *Methylketol-β-aldehyd* (2-Methyl-3-formylindol, I.) kondensiert sich mit Nitromethan in alkal. Medium zu 2-Methyl-3-[ω-nitroviny]l-indol, mit Cyanessigester zu 2-Methyl-3-[ω-cyan-ω-carbäthoxyviny]l-indol, mit Benzyleyanid erst im Bombenrohr bei 100° mit C₂H₅ONa als Kondensationsmittel zu 2-Methyl-3-[ω-phenyl-ω-cyanviny]l-indol. Zu analogen Kondensationsverss. sollte das aus jenem Methylformylindol über das Oxim durch (C₂H₅O)₂O u. NaC₂H₃O₂ erhaltliche 1-Acetyl-2-methyl-3-cyanindol (II.) dienen. Mit oder ohne Cyanessigester in Ggw. von C₂H₅ONa im Rohr erhitzt, lieferte es als Hauptprod. unter Abspaltung des C₂H₅O nur 2-Methyl-3-cyanindol, mit Benzyleyanid u. C₂H₅ONa eine Verb. (C₇H₉N₃), deren Konst. noch nicht geklärt ist.

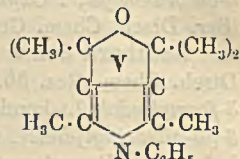
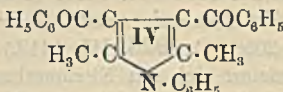
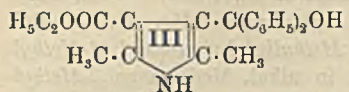
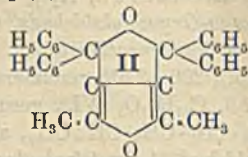
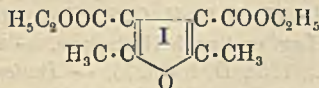
Versuche. 2-Methyl-3-[ω-nitroviny]l-indol, C₁₁H₁₀O₂N₂, orangefarbenes Krystallpulver (aus alkoh. Lsg. durch vorsichtigen Zusatz von W.), F. 191,5° (Zers.), ll. in w. A., Eg., Pyridin, Aceton u. Essigester, wl. in w. Ä., Chlf., Bzl., unl. in h. Lg., in Säuren u. in Alkalien



gelbrot l. — 2-Methyl-3-[ω-cyan-ω-carbäthoxyviny]l-indol, C₁₅H₁₁O₂N₂, citronengelb (aus A.), F. 246—247°, unl. in W., wl. in h. Lg., l. in h. Ä., Chlf., Bzl., ll. in h. A., Eg., Aceton, Essigester u. Pyridin. — 2-Methyl-3-[ω-phenyl-ω-cyanviny]l-indol, C₁₈H₁₄N₂, Krystalle (aus A.), F. 179,5°, unl. in W. u. Lg., ll. in h. A., Chlf., Eg., Bzl. u. Pyridin, in k. Aceton u. Essigester. Gibt Chloroplatinat u. Pikrat. — 1-Acetyl-2-methyl-3-cyanindol, C₁₂H₁₀ON₂ (II.), Nadeln (aus A.), F. 116°. — 2-Methyl-3-cyanindol, C₁₀H₈N₂, Nadeln (aus h. W.), F. 209—210°, wl. in Lg., ll. in A., Ä., Chlf., Eg., etwas l. in h. W. — Verb. C₂₈H₂₄N₄, aus Acetylmethyleyanindol u. C₈H₅·CH₂·CN (vgl. oben), Nadeln (aus starkem A.), F. 102—103°, unl. in W. u. Lg., ll. in h. A., Chlf., Essigester, Eg., Pyridin, sl. in Aceton u. Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1868—71. 1924. Wien, Univ.) SPIEGEL.

Reinhard Seka, *Zur Kenntnis heterocyclischer Ringsysteme* (I.). Es wurden bicycl. kondensierte heterocycl. Ringsysteme dargestellt, bei denen die Kondensation der beiden heterocycl. Systeme durch zwei gemeinschaftliche Ringglieder, die in β-Stellung zu den Heteroatomen sich befinden, erzeugt wurde. *Carbopyrroltricarbonsäurediäthylester* (I) gab bei Einw. von C₆H₅MgBr [2,5-Dimethylfuro]-2,2',5',5'-tetraphenyl-[tetrahydrofuran] (II), mit CH₃MgJ die II entsprechende 2,2',5',5'-Tetramethylverb. — Ein Imidringeschluß des dem Ester I entsprechenden Säureamids konnte nicht erzielt werden, da das Diamid zu leicht sublimiert. — Einw. von C₆H₅MgBr auf 2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester führte nur zur B. von 2,5-Dimethyl-4-[diphenyloxymethyl]-pyrrol-3-carbonsäureäthylester (III). In der An-

nahme, daß die freie Imidgruppe im Dimethylpyrroldicarbonsäureester für den Verlauf dieser Rk. verantwortlich gemacht werden muß, wurde *2,5-Dimethyl-N-phenylpyrrol-3,4-dicarbon säure diäthylester* mit C_6H_5MgBr umgesetzt, wobei eine Verb. isoliert wurde, der vielleicht die Konst. eines *2,5-Dimethyl-N-phenyl-3,4-dibenzoylpyrrols* (IV) zukommt. Einw. von CH_3MgJ auf den *N-Phenylpyrroldicarbon säure ester* führte zu einer Verb., deren Analyse auf das Vorliegen von *[2,5-Dimethyl-N-phenylpyrrol]-2',2',5',5'-tetramethyl-[tetrahydrofuran]* (V) deutete.

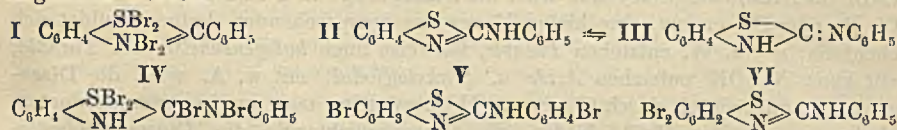


Versuche. *Carbopyrrotritsäureamid*, $C_8H_{10}O_3N_2$, Darst. durch einwöchiges Erhitzen des Diäthylesters (I) mit fl. NH_3 im Autoklaven auf 50° ; nach Verreiben des Reaktionsprod. mit Ä. Reinigung der Verb. durch Sublimation, Nadeln; im geschlossenen Röhrchen F. $243-244^\circ$ (Zers.), ab 240° weich werdend; ll. in k. A. u. h. W., unl. in Lg. Wird in schwefelsaurer Lsg. durch Zugabe von $NaNO_2$ zur *Carbopyrrotritsäure*, F. 228° , verseift. — *[2,5-Dimethylfuro]-2',2',5',5'-tetraphenyl-[tetrahydrofuran]*, $C_{32}H_{40}O_2$ (II), aus 1 Mol. I in Ä. + 5 Mol. C_6H_5MgBr in Ä., anfangs unter Kühlung, danach 2 Stdn. auf sd. Wasserbad erhitzt; Zers. des Reaktionsgemisches durch Eis u. HCl. Nach Extrahieren mit Ä. äth. Lsg. mit $Na_2S_2O_3$ -Lsg. u. W. gewaschen, Rückstand aus äth. Lsg. mit Wasserdampf dest., wobei II zurückbleibt. Durch Zugabe von W. zur sd. Eg.-Lsg., bis Trübung eintritt, nach Erkalten schiefwinkelige Tafeln, F. 199° (vorher Sintern); ll. in Ä., $CH_3CO_2C_2H_5$, Eg., Bzl. u. h. A., swl. in Lg.; Lsg. in konz. H_2SO_4 scharlachrot. — *[2,5-Dimethylfuro]-2',2',5',5'-tetramethyl-[tetrahydrofuran]*, $C_{12}H_{18}O_2$, leicht bewegliche Fl., Kp.₉ 107 bis 109° , bei längerem Stehen gelbbraun werdend, unl. in W. u. Alkali; Lsg. in konz. H_2SO_4 dunkel purpurrot. — *2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbon säure diäthylester*, $C_{12}H_{17}O_4N$, durch 8 tägiges Erwärmen von Diacetbernsteinsäure diäthylester mit fl. NH_3 im Autoklaven auf 50° ; aus Ä. eisblumenartige Krystalle, F. $98-99^\circ$. — *2,5-Dimethyl-4-[diphenyloxymethyl]-pyrrol-3-carbonsäure äthylester*, $C_{22}H_{23}O_3N$ (III), aus 1 Mol. des vorigen + 8 Mol. C_6H_5MgBr ; aus A. Nadeln (Drusen), bei 185° gelb werdend, F. 189° (dunkelrote Fl.), bei 192° Zers. unter Gasentw., ll. in $CH_3CO_2C_2H_5$, Aceton, h. A., Bzl., Ä., wl. in h. Lg.; Lsg. in Eg. u. konz. H_2SO_4 dunkelrot. — *2,5-Dimethyl-N-phenyl-3,4-dibenzoylpyrrol* (?), $C_{26}H_{21}O_2N$ (IV), aus verd. Eg. stark lichtbrechende Krystallnadeln, F. $206-207^\circ$. — *[2,5-Dimethyl-N-phenylpyrrol]-2',2',5',5'-tetramethyl-[tetrahydrofuran]*, $C_{18}H_{23}ON$ (V), ölig, Kp.₁₀ 145° , farblos, bei längerem Stehen dunkel werdend. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1861-67. 1924. Wien, Univ.)

HABERLAND.

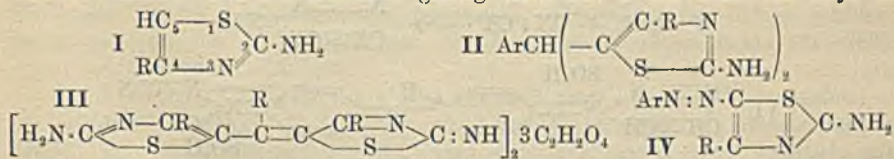
R. F. Hunter, *Die Bromierung thiazolringhaltiger Substanzen*. III. *Die Struktur der Brombenzothiazol, 1-Phenylbenzothiazol-tetrabromid und das Dibromsubstitutionsprodukt des 1-Anilidobenzothiazols*. (II. vgl. Chem. News 129. 125; C. 1924. II. 1795.) BOGERT u. ABRAHAMSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 826; C. 1922. III. 150) haben festgestellt, daß *1-Phenylbenzothiazol* im Gegensatz zu den substituierten Benzothiazolen ein *Tetrabromid* bildet. Dieser Verb. ist Konst. I zu

zuschreiben, worin S^{II} in S^{IV} übergegangen ist. Dieses Tetrabromid gibt beim Erhitzen mit W. ein Monobromsubstitutionsprod.; das ebenfalls ein Tetrabromid bildende 1-Phenylaminobenzothiazol gibt beim Erwärmen des Tetrabromids mit Alkali dagegen ein Dibromsubstitutionsprod. — HUGERSHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3120 [1903]) hat durch Behandeln von 1-Anilidobenzothiazoltetrabromid mit verd. Alkali ein seiner Konst. nach bisher nicht aufgeklärtes Dibromsubstitutionsprod. des 1-Anilidobenzothiazols erhalten. Dem Anilid kommt auf Grund seiner verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten (aus 1-Chlorbenzothiazol + C₆H₅NH₂ oder durch Bromieren von Diphenylthioharnstoff u. Abspaltung von HBr) sowohl Konst. II als III (tautomere Verb.) zu. Aus III würde das Tetrabromid IV bezw. Dibromid V entstehen. Denkbar ist aber auch, daß das Dibromid Konst. VI haben kann. Die Aufklärung hierüber gibt die Alkalischmelze, wobei aus VI C₆H₅NH₂ entstehen müßte; da sich C₆H₅NH₂ nicht bei der Spaltung nachweisen ließ, muß das Hugershoffsche Dibromid als 1-p-Bromphenylamino-5-brombenzothiazol (V) angesehen werden.



Darst. von 1-Phenylbenzothiazol durch Verschmelzen von Benzalanilin mit S bei 260°, Extrahieren der Schmelze mit konz. HCl, Filtrieren in k. W.; aus A. F. 115°. — 1-Phenylbenzothiazoltetrabromid aus vorigem in Eg. + Br, orangerote Nadeln, die an Luft allmählich Br abgeben; wird die Lsg. der Krystalle mit W. verd. u. kurze Zeit gekocht, so entsteht 5-Brom-1-phenylbenzothiazol, weiße Krystalle. (Chem. News 129. 235—40. 1924. Highbury New Park, Chem. Lab.) HABERLAND.

Marston Taylor Bogert und Moses Chertcoff, Eine neue Gruppe von Farbstoffen aus giftigen Gasen mit 2-Aminothiazolen als Zwischenprodukten. Darstellung von Thiazolfarbstoffen vom Typhus des Doebnerschen Violetts. Auf Grund der Ansicht, daß in den aus halogenierten Aldehyden u. Ketonen (die im Kriege als tränenreizende Gase benutzt wurden) u. Thioharnstoff zu erhaltenden 2-Aminothiazolen (I) das im Fünfring befindliche S-Atom einer CH:CH-Gruppe gleichwertig ist, daß somit die NH₂-Gruppe p-ständig zum C₅ steht, haben Vff. diese Aminothiazole in Ggw. von HCl mit arom. Aldehyden kondensiert u. auf diese Weise Monoaryldithiazylmethane (II), die entsprechenden Carbinole u. Farbstoffe (III, Oxalat) erhalten. Die Kondensation gelang auch mit I bei dem statt Aryl in



4 Alkyl substituiert war. Der Angriff des Aldehyds muß demnach an C₅ erfolgt sein. Die Leukobasen der neuen Farbstoffe waren farblos bis hellgelb, die Carbinole dunkelrot u. die Farbstoffe selbst (Oxalat) dunkelgrün. Mit analog gebauten Triphenylmethanfarbstoffen besteht große Ähnlichkeit. Die neuen Farbstoffe färben Seide, Wolle u. tanningebeizte Baumwolle grün, jedoch sind sie färberisch weniger gut als Malachitgrün; in direktem Sonnenlicht werden sie gebleicht, mit überschüssiger konz. HCl entstehen rote Lsgg. Die Farbnuance wird durch Verwendung von p-Dimethylaminobenzaldehyd statt C₆H₅CHO bei den neuen Farbstoffen nicht sehr geändert. Als Ausgangsverb. wurden benutzt: Dichloräther, Chloraceton u. Chloracetophenon; von Thiazolen wurden dargestellt: 4-Methyl- u. 4-Phenyl-2-amino-

von Jod u. N₂-Entw. *Jodbenzol*, Kp. 189°, *o-Jodtoluol*, Kp. 204° u. *p-Chlorjodbenzol*, F. 56° in nahezu quantitativer Ausbeute. — 10 g der Verb. 9. allmählich zugegeben zu überschüssiger h. Kaliumkupfercyanürslg. lieferte neben wenig *CuJ 2,4,6-Tribrombenzonitril*, F. 127° u. *2,4,6-Tribrom-1-jodbenzol*, F. 105,5°. — Verb. 10. wurde mit W. gekocht, bis die N₂-Entw. beendet war; als Reaktionsprodd. wurden isoliert: *o-Nitrophenol*, F. 45° u. *4-Chlor-2-nitrophenol*, F. 87°. — Wird eine w. Lsg. von *CuCl* in konz. *HCl* mit 10 g der Verb. 12. versetzt, so entsteht wenig *J₂*, *CuJ* u. *p-Chlornitrobenzol*, F. 83° in 70%ig. Ausbeute. — *Diphenyl-4,4'-bisdiazoniumoctachlordijodid*, C₁₂H₈N₄Cl₈J₂, aus diazotiertem Benzinid; gelbbraune krystallin. M., zwischen 135—140° explosionsartige Zers. — *Diphenyl-4,4'-bisazoimid*, aus vorigem durch Zers. mit NH₄OH (D. 0,880) u. Eis; aus Bzl. hellbraune Blättchen, F. 131°, Zers. bei 165—170°; bei plötzlichem Erhitzen oder bei Betupfen mit konz. H₂SO₄ Explosion; wird ein Krystall in konz. H₂SO₄ geworfen, so entsteht ohne Explosion eine rote Lsg.

Darst. der Diazoniumplumbichloride (III): die Diazoniumchloridlsg. wird bei einer 0° nicht übersteigenden Temp. zu einer durch Einleiten von Cl₂ in frisch gefälltes PbCl₂ (in konz. *HCl* suspendiert) bereiteten PbCl₄-Lsg. gegeben. III scheidet sich sofort als gelbes mikrokrystallin. Pulver ab, das mit Cl₂-haltiger *HCl* u. Cl₂-haltigem Chlf. gewaschen u. über CaCl₂ in einem mit Cl₂ gefüllten Exsiccator getrocknet wird. Dargestellt wurden folgende Diazoniumplumbichloride: 13. *o-Toluolderiv.*, C₁₄H₁₄N₄Cl₆Pb, Zers. bei 78°. — 14. *2,4-Dichlorbenzolderiv.*, C₁₂H₆N₄Cl₁₀Pb, Zers. bei 183°. — 15. *p-Brombenzolverb.*, C₁₂H₆N₄Cl₆Br₂Pb, Zers. bei 139°. — 16. *2,4-Dibrombenzolderiv.*, C₁₂H₆N₄Cl₆Br₄Pb, Zers. bei 117°. — 17. *2,4,6-Tribrombenzolderiv.*, C₁₂H₄N₄Cl₆Br₆Pb, Zers. bei 114°. — 18. *o-Nitrobenzolderiv.*, C₁₂H₅O₄N₆Cl₆Pb, Zers. bei 120°. Werden die Verb. in ein auf die Zersetzungstemp. vorgewärmtes Bad gebracht, so tritt die Zers. 1—2° höher ein. Einw. von *CuCl* auf 14. gab *1,2,4-Trichlorbenzol*, Kp. 213°, F. 16° in 70%ig. Ausbeute. — 15. + *KJ*-Lsg. + CH₃COOH gab quantitativ *J* u. *p-Bromjodbenzol* in 90%ig. Ausbeute. — 16. + h. Kaliumkupfercyanürslg. gab *2,4-Dibrombenzonitril*, F. 81°. — Mit sd. A. lieferte 17. *1-Chlor-2,4,6-tribrombenzol*, F. 87° (70%) u. sehr wenig *1,3,5-Tribrombenzol*. — Aus 18. + h. verd. H₂SO₄ wurde eine gelbbraune, nicht krystallisierende M. erhalten, ll. in NaOH mit rötlich-gelber Farbe, allem Anscheine nach aus chlorierten *o-Nitrophenolen* bestehend. — *Diphenyl-4,4'-bisdiazoniumplumbichlorid*, C₁₂H₈N₄Cl₆Pb, orangefelbes Pulver, bei 131° heftig explodierend; mit sd. W. entsteht hieraus *4,4'-Dioxydiphenyl*, F. 272° u. nur wenig Cl-haltige Verb. — Von folgenden auch schon von SAKELLARIOS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2536; C. 1924. I. 301) dargestellten Verb. hat Vf. die Explosionstemp. festgestellt: *Benzolderiv.* 80—81°. — *p-Chlorbenzolderiv.* 145—150°. — *p-Toluolderiv.* 72—75°. — *m-Nitrobenzolderiv.*, 161—163°. — *p-Nitrobenzolderiv.* 132—133°.

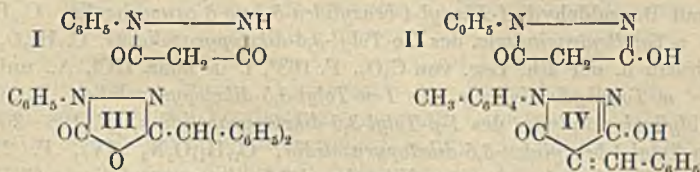
Die Einw. von NH₄OH auf I oder III muß nach Schema (IV) verlaufen. — *2,4-Dichlorphenylazoisimid*, C₆H₃N₃Cl₂, aus 6. mit Eis gemischt + überschüssigem NH₄OH (D. 0,880); ausfallender Nd. wird von Jodstickstoff durch Schütteln mit Na₂SO₃-Lsg. befreit u. das Azoisimid aus schwacher Na₂SO₃-Lsg. mit Wasserdampf übergetrieben; aus Aceton oder Bzl. hellgelbe Prismen, F. 54°; bei langsamem Erhitzen über F. Zers. bei 160°, bei schnellem Erhitzen explosionsartige Zers. unter B. von schwarzem Rauch. — *2,5-Dichlorphenylazoisimid*, hellgelbe Krystalle, F. 30°, ll. in organ. Mitteln. — *2,4-Dibrombenzolzazoisimid*, aus Aceton oder Bzl. hellgelbe Nadeln, F. 62°. — *o-Tolylazoisimid*, hellgelbes Öl, Kp.₂₀ 70°, explodiert beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Folgende Triazole wurden nach V dargestellt: *1-(2,4'-Dichlorphenyl)-1,2,3-triazol*, C₆H₃N₃Cl₂, aus *2,4-Dichlorphenylazoisimid* mit bei 0° mit C₂H₂ gesätt. Aceton durch Erhitzen auf 100° im Rohr; aus sd. W. Nadeln, F. 80°; Geruch champignonartig; ll. in Ä.u. konz. Mineralsäuren. — *1-(2,5'-Di-*

chlorphenyl)-1,2,3-triazol, Nadeln, F. 78°. — 1-(2,4'-Dibromphenyl)-1,2,3-triazol, $C_8H_5N_3Br_2$, Nadeln. — 1-o-Tolyl-1,2,3-triazol, gelbes Öl; alle letztgenannten Verb. besitzen ähnlichen Geruch u. sind wl. in W. — 1,1'-(4,4'-Diphenyl)-bis-1,2,3-triazol, $C_{10}H_{12}N_6 = C_2H_2N_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_2N_3$, aus sd. Anilin hellgelbe Nadeln, F. 326° (Zers.); ll. in konz. Mineralsäuren mit violetter Farbe, die auf VI zurückzuführen sein dürfte. — 1-o-Tolyl-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure, $C_{11}H_{11}O_2N_3$, durch Kochen von C_9H_5ONa (2 g Na in 35 ccm A.) + 8 g Acetessigeste + 7 g o-Tolyl-azimid; aus sd. W. Nadeln, F. 138° (Zers. u. Entw. von CO_2); es bildet sich hierbei (vgl. DIMROTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1029 [1902]) der Ester, der aber sofort hydrolysiert wird. Die Hydrolyse tritt mit halogensubstituierten Phenylazoimidinen nicht ein: aus 2,4-Dichlorphenylazoimid entsteht so der Äthylester der 1-(2,4'-Dichlorphenyl)-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure, $C_{12}H_{11}O_2N_3Cl_2$, aus sd. A. rhomb. Tafeln, F. 270° (Zers.); hieraus die freie Säure, $C_{10}H_7O_2N_3Cl_2$, aus W. rhomb. Tafeln, F. 169,5° (unter Entw. von CO_2). — 1-(2,5'-Dichlorphenyl)-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure, aus sd. W. Nadeln, F. 158° (Zers.); der Ester, der sich bei dieser analogen Rk. zuerst gebildet hatte, war zu schwer isolierbar. — Äthylester der 1-(2,4'-Dibromphenyl)-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure, $C_{12}H_{11}O_2N_3Br_2$, aus sd. A. Prismen, F. 302° (Zers.); freie Säure, $C_{10}H_7O_2N_3Br_2$, aus h. W. Nadeln, F. 173° (Zers.). — 1,1'-(4,4'-Diphenyl)-bis-5-methyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäure, $C_{20}H_{16}O_4N_6$, weißes Pulver, F. 245° (Zers. u. Entw. von CO_2); der Ester war auch in diesem Falle schwierig isolierbar. Alle genannten Triazolcarbonsäuren gehen beim Erhitzen unter Abspaltung von CO_2 in die entsprechenden 5-Methyltriazole über: 1-(2,4'-Dichlorphenyl)-5-methyl-1,2,3-triazol, $C_9H_7N_3Cl_2$, Isolierung aus der in Ä. gel. mit NaOH gewaschenen Schmelze über das Sulfat (farbloses Krystallpulver); aus h. W. Rhomben, F. 69°. — 1-(2,5'-Dichlorphenyl)-5-methyl-1,2,3-triazol, aus sd. W. Rhomben, F. 51°. — 1-(2,4'-Dibromphenyl)-5-methyl-1,2,3-triazol, aus sd. W. Tafeln, F. 87°. — 1,1'-(4,4'-Diphenyl)-bis-5-methyl-1,2,3-triazol aus sd. Anilin rhomb. Tafeln, F. 227°. — Alle Phenyl-1,2,3-triazole mit nicht substituiertem Triazolring besitzen einen champignonartigen Geruch, der durch Substitution im Benzolring nicht verändert wird. Die 1-Phenyl-5-methyl-1,2,3-triazole sind ohne besonderen Geruch. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1980—91. 1924. Oxford, The Queens Coll.)

HABERLAND.

J. van Alphen, Die Einwirkung der Ketene auf Hydrazinderivate. Aldoketene u. Ketoketene in äth. Lsg. verbinden sich mit Phenylhydrazin u. kernsubstituierten Derivv. zu β -acylierten Phenylhydrazinen. Die Anlagerung der Ketene erfolgt zunächst nur am β -N-Atom. Die bei tiefen Temp. bei Senfölen u. Isocyanaten beobachtete Anlagerung an das α -N-Atom konnte für Ketene auf direktem Wege nicht erreicht werden. Ein zweites Ketenmol. wird dann in α -Stellung aufgenommen, aber mit weniger großer Geschwindigkeit. So addiert β -Acetylphenylhydrazin das Diphenylketen zu α -Diphenylacetyl- β -acetylphenylhydrazin, das durch Hydrolyse in α -Diphenylacetylphenylhydrazin übergeführt wird. Weder durch Kochen in alkoh. Lsg., noch durch Erhitzen auf 180° kann die α -acylierte in die β -acylierte Verb. umgesetzt werden. Methylhydrazin reagiert mit 2 Molekülen Keten, indem sowohl im α - wie im β -N-Atom Acetylierung eintritt. Im Methylhydrazin fehlt dem Phenylrest eigene negative Einfluß auf die Basizität der N-Atome, die gleich stark bas. sind u. demnach mit gleicher Stärke die Anlagerung der Acetylgruppe vollziehen. Im Phenylhydrazin hingegen ist die Basizität des α -N derart abgeschwächt, daß das Keten am β -N angreift. Mit in Aceton gel. Hydrazinsalzen (Phenylhydrazinhydrochlorid) tritt keine Umsetzung der Ketene ein. — 1 Mol. Kohlensuboxyd bildet mit 1 Mol. Phenylhydrazin eine unbeständige Verb., die mit 1-Phenyl-3,5-diketopyrazolidin (I) tautomer ist, in dieses übergeht u. als 1-Phenyl-5-keto-3-oxypyrazolin (II) erkannt wurde. Letztere bildet mit 1 Mol. Phenylhydrazin eine Additions-

verb., die auch direkt aus 1 Mol. Kohlensuboxyd mit 2 Mol. Phenylhydrazin entsteht. — Die Neigung der Ketene, mit Anilinderivv. zu reagieren, wird durch die Einführung solcher Gruppen beeinträchtigt, die den bas. Charakter der Aminogruppe herabsetzen. Die Acetylierungswrkg. der Ketene ist relativ schwach, denn eine Nitrogruppe im *o*-Nitroanilin hebt diese Wrkg. schon auf. Durch HCl wird sie katalyt. beschleunigt. — Mit *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin gibt Kohlensuboxyd Verb., die vermutlich heterocycl. Sieben-, Acht- u. Neunringe enthalten.



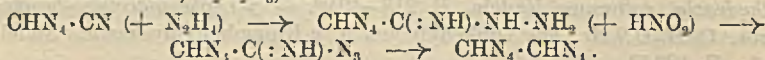
Versuche. β -Diphenylacetylphenylhydrazin, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_2$, aus Phenylhydrazin u. Diphenylketen in trockenem Ä., Nadeln vom F. 168°, ll. in k. Chlf., Aceton u. Pyridin, h. A., Bzl. u. CCl_4 , wl. in CS_2 , k. A., Bzl., unl. in W., Ä. u. Lg. — α -Acetyl- β -diphenylacetylphenylhydrazin, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 134—135°, l. in A., Chlf., Aceton, Bzl. u. Pyridin, unl. in W., Ä., CS_2 , Lg. u. CCl_4 . — Daraus durch Erhitzen mit Phosgen in Bzl. (im Rohr, Wasserbad) *N*-Phenyl-5-diphenylmethyl-2-ketofurodiazoldihydrid, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ (III), farblose Krystalle, F. 113°, l. in organ. Lösungsm., unl. in W. — α -Diphenylacetyl- β -benzalphenylhydrazon, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{ON}_2$, aus Diphenylketen u. Benzalphenylhydrazon in Bzl., F. 182—183° aus A. — β -Acetyl- α -diphenylacetylphenylhydrazin, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, aus β -Acetylphenylhydrazin u. Diphenylketen in trockenem Ä. (Schütteln 2 Tage, 2 Monate stehen). Weiße Nadeln aus verd. A., F. 158—159°. — α -Diphenylacetylphenylhydrazin, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ (Druckfehler im Original), aus voriger Verb. in A. mit 20%ig. H_2SO_4 am Rückflußkühler schwachgelb, F. 80—82°. — β -Diphenylacetyl-*o*-tolylhydrazin, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, aus *o*-Tolylhydrazin u. Diphenylketen in trockenem Ä., Nadeln, F. 175°, aus verd. A. — β -Diphenylacetyl-*m*-tolylhydrazin, F. 143—144°. — β -Diphenylacetyl-*p*-tolylhydrazin, F. 177°. — β -Diphenylacetyl-*o*-nitrophenylhydrazin, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_3$, aus *o*-Nitrophenylhydrazin u. Diphenylketen; schwach gelbe Nadeln aus verd. A., F. 174—175°; l. mit dunkelroter Farbe in A., Chlf., Bzl., unl. in W., Ä. u. Lg. — β -Diphenylacetyl-*p*-nitrophenylhydrazin, rotbraune Nadeln, F. 218—219°. — β -Diphenylacetyl-*p*-bromphenylhydrazin, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Br}$, aus Diphenylketen u. *p*-Bromphenylhydrazin, Nadeln aus verd. A., F. 182,5°.

α, β -Didiphenylacetylmethylhydrazin, $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$, aus Methylhydrazin u. Diphenylketen, aus Ä. u. verd. A., F. 183°, l. in A., Chlf., CS_2 , Aceton, Bzl. u. Pyridin, unl. in W. u. Lg. — α, β -Di-*i*-butyrylphenylhydrazin, $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$, aus Phenylhydrazin u. der doppelten Menge *i*-Butyrylbromid in trockenem Ä. Aus verd. A. u. Ä., F. 160°. — β -*i*-Butyrylphenylhydrazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ON}_2$, bei Vermeidung eines Überschusses von *i*-Butyrylbromid in Pyridinlsg. Nadeln aus h. W., F. 123° (Sintern 121°). — β -*i*-Butyryl-*o*-tolylhydrazin, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ON}_2$, aus *o*-Tolylhydrazin in Pyridin durch tropfenweisen Zusatz von *i*-Butyrylbromid, F. 99—100°. — β -*i*-Butyryl-*m*-tolylhydrazin, aus verd. Alkohol, F. 143°. — β -*i*-Butyryl-*p*-tolylhydrazin, F. 153°. — β -*i*-Butyryl-*o*-nitrophenylhydrazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$, aus *o*-Nitrophenylhydrazin u. *i*-Butyrylbromid; schwach braune Nadeln vom F. 153°. — β -*i*-Butyryl-*p*-nitrophenylhydrazin, schwach braune Nadeln vom F. 185° aus verd. A., l. in A. mit roter Farbe. — β -*i*-Butyryl-*p*-bromphenylhydrazin, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}_2\text{Br}$, aus gleichen Anteilen *i*-Buttersäure u. *p*-Bromphenylhydrazin (120°), aus W. Nadeln, F. 161°. — β -Acetyl-*o*-nitrophenylhydrazin, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_3$, aus *o*-Nitrophenylhydrazin u. Ketene in äth. Lsg., goldbraune Nadeln, F. 140°. — β -Acetyl-*p*-nitrophenylhydrazin,

braune Nadeln, F. 205°, aus A. — β -Acetyl-*p*-bromphenylhydrazin, C₉H₈O₂Br, aus äth. Lsg. von *p*-Bromphenylhydrazin u. Keten, F. 161°.

Verb. C₁₅H₁₆O₂N₄ (1-Phenyl-5-keto-3-oxypyrazolin + 1 Mol. Phenylhydrazin (aus 2 Mol. Phenylhydrazin u. 1 Mol. Kohlensuboxyd, F. 164°, l. in A., Aceton u. konz. HCl, unl. in Ä., Lg., Chlf. u. Bzl. — 1-Phenyl-5-keto-3-oxypyrazolin, C₉H₈O₂N₂ (II), F. 191°, aus Phenylhydrazin u. Kohlensuboxyd direkt u. über das tautomere 1-Phenyl-3,5-diketopyrazolidin, als unbeständigem Zwischenprod. — II bildet beim Erhitzen mit Benzaldehyd 1-Phenyl-4-benzyliden-5-keto-3-oxypyrazolin, C₁₆H₁₂O₂N₂, F. 266°. — *o*-Tolylhydrazinderiv. des 1-*o*-Tolyl-3,5-diketopyrazolidins, C₁₇H₁₆O₂N₂, aus *o*-Tolylhydrazin u. der äth. Lsg. von C₂O₂, F. 168°, l. in konz. HCl, A., unl. in W., Ä., Lg. — *m*-Tolylhydrazinderiv. des 1-*m*-Tolyl-3,5-diketopyrazolidins, F. 192°, aus A. — *p*-Tolylhydrazinderiv. des 1-*p*-Tolyl-3,5-diketopyrazolidins, F. 198—200°, aus A. — 1-*p*-Tolyl-4-benzyliden-3,5-diketopyrazolidin, C₁₇H₁₄O₂N₂ (IV), F. 253°. — *o*-Nitrophenylhydrazinderiv. des 1-*o*-Nitrophenyl-3,5-diketopyrazolidins, C₁₅H₁₁O₆N₆, F. 241°, aus verd. A. gelbe Nadeln. — *p*-Nitrophenylhydrazinderiv. des 1-*p*-Nitrophenyl-3,5-diketopyrazolidins, F. 271°, gelbe Nadeln aus A. — *N*-Methyldiphenylacetamid, C₁₅H₁₅ON, aus Diphenylketen in P.Ae. u. Methylamin, farblose Nadeln aus verd. A. vom F. 166,5°, l. in A., Chlf., Aceton, unl. in Ä. u. Lg., wl. in W. — Diphenylacetyl-*o*-nitroanilin, C₂₀H₁₆O₃N₂, aus Diphenylketen u. *o*-Nitroanilin in trockenem Ä., F. 188°, aus verd. A. — Diphenylacetyl-2,4,6-tribromanilin, C₃₀H₁₄ONBr₂, aus Tribromanilin u. Diphenylketen, weiße Nadeln vom F. 226—227°. — Verb. C₉H₈O₂N₂, aus *p*-Phenylendiamin u. C₂O₂, aus A. farblose Substanz (bei 320° ungeschmolzen), unl. in den meisten organ. Lösungsmm. — Verb. C₉H₈O₂N₂, aus *m*-Phenylendiamin u. C₂O₂, Eigenschaften ähnlich der Verb. aus *p*-Phenylendiamin. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 823—66. 1924. Leiden, Univ.) HORST.

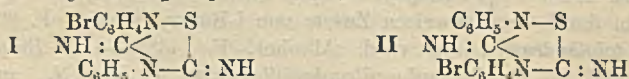
E. Oliveri-Mandalà, Über die Einwirkung des Hydrazins auf das Cyantetrazol. (Vgl. OLIVERI u. PASSALACQUA, Gazz. chim. ital. 41. II. 430. 43. II. 465; C. 1912. I. 820. 1914. I. 393.) Durch Einw. von HNO₂ auf das Rohprod. aus der Rk. des Cyantetrazols mit Hydrazin erhält Vf. das Bistetrazol. Ein Mol. Cyantetrazol mit zwei Moll. Hydrazinhydrat gibt das von CURTIUS beschriebene Ditetrazolyldihydro-tetrazin, wl. in W. Nach dem Ansäuern mit verd. HCl u. Versetzen mit NaNO₂ fällt das Ditetrazolyltetrazin, aus dem Filtrat durch Verdampfen u. Extraktion mit Aceton das Bistetrazol, C₈H₈N₈, F. 254°.



(Gazz. chim. ital. 54. 774—77. 1924. Palermo, Univ.)

ZANDER.

R. F. Hunter, Die Synthese von triheteroatomaren fünfgliedrigen Schwefel-Stickstoffringsystemen. Teil I. Die Bromierung von Thioharnstoffen in alkoholischen Lösungen und die Darstellung von Brom-3,5-diimino-2,4-diphenyltetrahydro-1,2,4-thiodiazol und 3,5-Diphenylimino-2,4-diphenyltetrahydro-1,2,4-thiodiazol. Vf. hat die Verss. von HUGERSHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3121 (1903)) über die Einw. von Br auf Phenyl- u. Diphenylthioharnstoff in absol. A. wiederholt u. dessen Er-

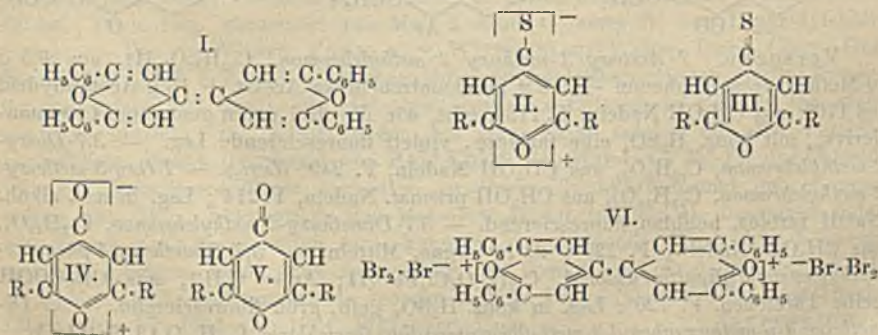


gebnisse bestätigen können. Es entstand in ersterem Falle das HBr-Salz des Brom-3,5-diimino-2,4-diphenyltetrahydro-1,2,4-thiodiazols (I oder II), aus h. W. weiße Krystalle, F. 242—244°; die freie Base ist unl. in k. W., ll. in A. + Bzl. Das HBr-Salz bildet beim Behandeln mit rauchender HNO₃ u. Eingießen in W. ein orangefarbenes Nitroderiv. — Einw. von Br auf Diphenylthioharnstoff in A. führt zu 3,5-Diphenylimino-2,4-diphenyltetrahydro-1,2,4-thiodiazol; die Ausbeute an dieser

Verb. war sehr gering, da viel harzige Prodd. entstanden. (Chem. News 129. 269 bis 271. 1924. Highbury New Park, Chem. Lab.) HABERLAND.

F. Arndt, E. Scholz und P. Nachtwey, *Über Dipyrlylene und über die Bindungsverhältnisse in Pyronringssystemen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2406; C. 1924. I. 421.) Während 4-Thiochelidonsäureester sehr leicht, 4-Thiopyron u. 4-Thiodimethylpyron gar nicht in Dipyrlylene übergehen, gibt 4-Thiodiphenylpyron (III., R = C₆H₅) diese Rk. wieder, aber schwerer als Thiochelidonsäureester; es spaltet sich in S u. Tetraphenyldipyrlylen (I.); dessen Farbe ist noch intensiver als die des Tetracarbonesters, was auf der von Vff. auch sonst beobachteten, farbverstärkenden Wrkg. der α -Phenyle beruht. Chromophor der Dipyrlylene ist die doppelte gekreuzte Konjugation; der Vergleich mit dem fast farblosen *Dixanthyl*en zeigt, daß in letzterem die Pyronringdoppelbindungen in den Benzolringen „aufgelöst“ sind (vgl. THIELE); aber auch die Ring-O müssen an der Farbvernichtung Anteil haben, denn Dibiphenylenäthylen ist wieder rot gefärbt. — Aus Xanthion bildet sich in der Hitze kein *Dixanthyl*en, umgekehrt ist durch Red. von Diphenylpyron kein Dipyrlylen zu erhalten. — Wie eingangs ersichtlich, hängt die Fähigkeit der 4-Thiopyrone zum Übergang in Dipyrlylene von dem Grade des acidifizierenden Charakters der α -ständigen R (Formel III.) ab; dieser muß also einen Unterschied in der Konst. der Thiopyrone bewirken, welcher seinerseits die Fähigkeit zur S-Abspaltung bedingt. Die acidifizierende Wrkg. der R kann sich äußern an den „basischen Eigenschaften“ des Ringsauerstoffs. Danach ist die Abstufung im Verh. der 4-Thiopyrone in ihren Extremen durch Formeln II. u. III. darstellbar. II. bedeutet, daß der Ring-O „basisch“, der γ -S „sauer“, d. h. als Mercaptanion, fungiert; II. verhält sich zu der u. a. von COLLIE vorgeschlagenen Pyronformel wie die Pfeifferschen Betainformeln zu den früheren Ringformeln der Betaine. 4-Thiodimethylpyron nähert sich am meisten der Konst. II., Thiochelidonsäureester, wo die bas. Eigenschaften des Ring-O am meisten geschwächt sind, der Konst. III., während Thiodiphenylpyron eine Zwischenstellung einnimmt. III. bedeutet wahres Thioketon, daher Fähigkeit zur B. von Dipyrlylenen entsprechend der B. von Tetraphenyldipyrlylen aus Thiobenzophenon.

Für solche Abstufung spricht ferner, daß Thiochelidonsäureester blaugrün gefärbt ist, ähnlich der blauen Farbe der wahren Thioketone, Thiodimethylpyron dagegen gelb, sowie daß Thiochelidonsäureester sehr leicht, Thiodiphenylpyron schwerer mit Ketonreagenzien reagiert unter B. von Semicarbazon bzw. Oxim, dagegen Thiodimethylpyron solche Prodd. nicht gibt. — Auch zwischen schwefelfreiem Dimethyl- u. Diphenylpyron scheint eine gewisse Abstufung im Sinne der Formeln IV. u. V. zu bestehen, nur daß Dimethylpyron sich IV. nicht so weit nähert wie sein Thioderiv. der Konst. II. Für solche Abstufung spricht, daß Diphenylpyron, im Gegensatz zu Dimethylpyron, in Abwesenheit von HBr Brom

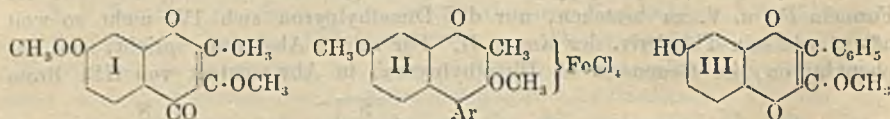


addiert, also deutlichere Doppelbindungen enthält (V.) als Dimethylpyron (IV.). Das Bromadditionsprod. geht aber, sobald sich HBr bilden kann (Luft, Ä. u. a.) in Bis-diphenylpyronhydrotribromid über, das dem aus Dimethylpyron mit HBr u. Br zu erhaltenen Prod. entspricht. — Tetraphenyldipyrylen addiert in Lsgg. 6 Atome Br zu *Tetraphenyldipyroxoniumperbromid* (VI.), ebenso Dixanthylen nicht, wie HANTZSCH u. DENSTORFF (LIEBIGS Ann. 349. 31) angeben, 4Br, sondern 6Br zu Dixanthoxoniumperbromid. Beim Dipyrylentetracarboxester dagegen wird das Br an die Doppelbindungen addiert, weil hier wegen der stark acidifizierenden Carboxäthyle keine B. von Pyroxoniumsalzen möglich ist. — Die Farblosigkeit auch solcher Pyrone, bei denen bas. Funktion des Ring-O ausgeschlossen (V.), zeigt, daß der Ring-O noch eine andere Wrkg. auf den Ring ausüben kann, die u. a. hypsochrom ist; vgl. Dixanthylen und Dibiphenylenäthylen.

Versuche. *4-Thiopyron*, C_8H_4OS , aus γ -Pyron in Bzl. mit P_2S_5 ; ockergelbe Nadeln aus PAe., F. 49°. — *4-Thio-2,6-diphenylpyron*, $C_{17}H_{12}OS$, rote Nadeln aus A., F. 173°, Lsgg. etwas dichroitisch. — $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha'''$ -Tetraphenyl- γ, γ' -dipyrylen, $C_{34}H_{24}O_2$ (I.), aus dem Vorigen bei 200–240°, dunkelbraunrote Nadeln aus Xylol, F. 313°. — *Tetraphenyldipyroxoniumperbromid*, $C_{34}H_{24}O_2Br_6$, dunkelbraunroter Nd., F. 275–280°. — *Dixanthoxoniumperbromid*, $C_{26}H_{18}O_2Br_6$, F. 215–220° (Zers.) (vgl. HANTZSCH, DENSTORFF l. c.). — *Bromadditionsprod. des Diphenylpyrons*, gelbe Nadeln, gibt sehr leicht Br ab. — *Bisdiphenylpyronhydrotribromid*, $(C_{17}H_{12}O_2)_2 \cdot HBr \cdot Br_2$, orangefarbene Nadeln aus $CHCl_3$, F. 174–175°. — *Semicarbazon des Chelidonsäureesters*, $C_{15}H_{15}O_6N_3$, gelbliche Nadelchen aus A., F. 201°. — *Oxim des Diphenylpyrons*, $C_{17}H_{13}O_2N$, hellgelbe Nadeln aus A., F. 196–197°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1903–11. 1924. Breslau, Univ.)

ARNDT.

James Allan und Robert Robinson, *Ein leicht zugängliches Chromonolderivat*. Das von SLATER u. STEPHEN (Journ. Chem. Soc. London 117. 309; C. 1920. III. 140) dargestellte ω -Methoxyresacetophenon wird durch Acetanhydrid in Ggw. von Na-Acetat übergeführt in *3-Methoxy-7-acetoxy-2-methylchromon* (I), das durch Kochen mit HJ in *3,7-Dioxy-2-methylchromon* verwandelt wird; der Dimethyläther dieses Deriv. wird erhalten durch Hydrolyse von I mittels Alkali u. nachfolgende Methylierung. Mit C_6H_5MgBr u. Anisyl-MgBr reagiert der Dimethyläther unter B. der als Ferrichloride isolierbaren Carbinolbasen (II). — Wird ω -Methoxyresacetophenon mit Benzoesäureanhydrid + Na-Benzoesäure erhitzt u. das Reaktionsprod. hydrolysiert, so entsteht *7-Oxy-3-methoxyflavon* (III). In analoger Rk. bildet sich aus Resacetophenon *7-Oxyflavon* (F. 240°), jedoch in schlechter Ausbeute. Bei der Hydrolyse bildet sich in diesem Falle als Zwischenprod. anscheinend *7-Oxy-3-benzoylflavon*.

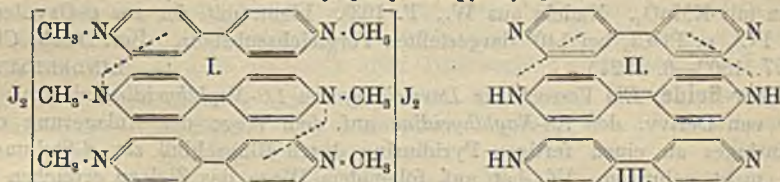


Versuche. *7-Acetoxy-3-methoxy-2-methylchromon*, $C_{15}H_{12}O_5$ (I), aus 6,5 g ω -Methoxyresacetophenon + 9,8 g geschmolzenem Na-Acetat + 13 g Acetanhydrid bei 170°; aus CH_3OH Nadeln, F. 113°; gibt, wie die drei unten genannten Chromonderiv., mit konz. H_2SO_4 eine farblose, violett fluoreszierende Lsg. — *3,7-Dioxy-2-methylchromon*, $C_{10}H_8O_4$, aus CH_3OH Nadeln, F. 249° (Zers.). — *7-Oxy-3-methoxy-2-methylchromon*, $C_{11}H_{10}O_4$, aus CH_3OH prismat. Nadeln, F. 214°; Lsg. in wss. alkoh. NaOH farblos, hellblau fluoreszierend. — *3,7-Dimethoxy-2-methylchromon*, $C_{12}H_{12}O_4$, aus CH_3OH Nadeln, F. 120°, ll. in organ. Mitteln. — *3,7-Dimethoxy-4-phenyl-2-methylbenzopyryliumferrichlorid*, $C_{15}H_{11}O_3Cl_3Fe$ (II; Ar = C_6H_5), aus CH_3COOH gelbe Tafelchen, F. 120°; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb, grün fluoreszierend. — *3,7-Dimethoxy-4-p-methoxyphenyl-2-methylbenzopyryliumferrichlorid*, $C_{19}H_{15}O_4Cl_3Fe$ (II; Ar =

$C_6H_4 \cdot OCH_3$, aus CH_3COOH mkr. Prismen, F. 114° (Zers.). — 7-Oxy-3-methoxyflavon, $C_{16}H_{12}O_4$ (III), Darst. 4,7 g ω -Methoxyresacetophenon + 6 g Na-Benzolat + 15 g C_6H_5COOH werden bei 20 mm 3 Stdn. auf $180-185^\circ$ erhitzt, dann werden 100 cem A. + 10 cem W. + 8,5 g KOH zugegeben u. die Mischung $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht; nach Verdampfen des A. wird der Rückstand in W. gel. u. III mit CO_2 gefällt; aus Essigester Nadeln, F. 227° , ll. in A. u. Aceton; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb, schwach grün fluorescierend. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2192—95. 1924. Manchester, Univ.)

HABERLAND.

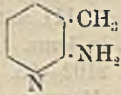
Bruno Emmert, Gerhard Jungck und Heinz Häffner, Über chinhydronartige Verbindungen des Dihydro- γ, γ' -dipyridyls (Vgl. EMMERT u. DÖLLEIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2068; C. 1923. III. 1479, u. vorhergehende Arbeiten.) Löst man unter Ausschluß von Luft 1—1,6 g Dimethyl-[tetrahydrodikollidyl] (dargestellt wie früher, jedoch unter Überschichten mit Ä.) in 500 cem sd. A., kühlt auf Zimmertemp. ab, gibt die äquimol. Menge Dipyridyldijodmethylat in 80—100 cem W. langsam zu u. dest. die tiefblaue Lsg. auf ca. 100 cem ab, so scheiden sich beim langsamen Erkalten fast schwarze rhomb. Prismen ab. [In der Mutterlauge konnte Methylkollidiniumjodid nicht nachgewiesen werden.] Die neue Verb. hat die $\frac{1}{3}$ -chinoide Zus. 1 Dimethyl-[dihydrodipyridyl] + 2 Dipyridyldijodmethylat, $C_{33}H_{12}N_6J_2$. Vff. geben ihr die Formel I. u. die Bezeichnung Hexamethyldipyridylblaujodid. Sie ist in trockener Luft sehr beständig, wl. in k., leichter in h. W. u. A., sonst wl. mit blauer Farbe, welche beim Schütteln mit Luft mehr oder weniger schnell verschwindet. Die quantitative Oxydation mit Luft-O in Eg. ergab den Verbrauch von 1 Atom O auf 1 Mol., in Übereinstimmung mit der Formel, wobei sich Dipyridyldijodmethylat bildet. Wird die blaue alkoh. Lsg. mit Na-Amalgam geschüttelt, so tritt die rote Farbe des Dimethyl-[dihydrodipyridyls] auf.



Vff. haben ferner die den Dipyridylviolethalogeniden zugrunde liegende Iminbase, das $\frac{1}{2}$ -chinoide Dihydro- γ, γ' -dipyridyl, $C_{20}H_{16}N_4$ (II.), dargestellt. Eine Lsg. von 4 g Dipyridylhydrat in 50 cem CH_3OH wird unter Verwendung eines Filtrierapp. in H-Atm. 1 Stde. mit $1\frac{1}{2}\%$ ig. Na-Amalgam behandelt, die fein verteilten tiefgrünen Blättchen bei ca. 30° im H-Strom getrocknet. Feucht sehr empfindlich gegen Luft, oxydiert sich trocken allmählich unter starker Erwärmung. Löst sich in verd. HCl mit der violetten Farbe des Dipyridylviolettchlorids von DIMROTH u. FRISTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3693; C. 1923. I. 337), dessen Muttersubstanz II. ist. Diese Lsg. absorbiert pro Mol. 1 Atom O unter B. von Dipyridylechlorhydrat. — Die von WEITZ, KÖNIG u. v. WISTINGHAUSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 159; C. 1924. I. 777) den Tetrabenzylidipyridylviolethalogeniden erteilte Formulierung halten Vff. durch die Mol.-Gew.-Best. des Chlorids in CH_3OH für nicht genügend gestützt. Sie selbst fanden bei einer Reihe solcher mit aller Vorsicht ausgeführten Bestst. (bearbeitet von Rolf Kuhn) den Mittelwert 255 für das Chlorid, was bei Annahme völliger Ionisation zu ihrer Chinhydronformel gut stimmen würde (ber. 249). Aber gerade den Mol.-Gew.-Bestst. in CH_3OH , besonders unter dem Druck einer indifferenten Atm., kann ein entscheidender Wert nicht beigelegt werden. Übrigens käme dann folgerichtig der Base II. die Ammoniumformel III. zu, u. eine solche Substanz würde spontan in H u. Dipyridyl zerfallen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1792—97. 1924. Würzburg, Univ.)

LINDENBAUM.

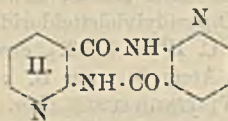
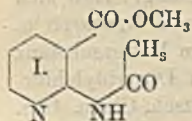
Oskar Seide, *Über die Einwirkung von Natriumamid auf das β -Picolin.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 791; C. 1924. II. 44.) Aus β -Picolin u. NaNH_2 in Nylol (135—140°, 6 Stdn.) bildet sich nur α -Amino- β -picolin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ (nebenst.), während die α' -Aminoverb. nicht nachgewiesen werden konnte. Bei der Dest. unter 12 mm geht die Hauptfraktion bei 101—102° über. Über das Pikrat gereinigt, Kp._{748} 222°, Kp._8 95°, starke einsäurige Base, ll. außer in Lg. u. starkem Alkali, hygroskop. Erstarrt in Kältemischung, F. 24°.



Chlorhydrat, Nadeln aus A., sl. in W. u. A. *Pikrat*, dunkelgelbe Prismen aus Aceton, F. 229°, wl. *Chlorplatinat*, orangefarbige Prismen aus W. (+ 1 H₂O), F. 209° (Zers.), wl. in W. u. A. — *Acetylverb.*, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Kp._{14} 156—158°. Kristalle aus Bzl., F. 64°, ll. in W., A., zl. in Ä., Bzl., wl. in Lg. — *Dibenzoylverb.*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Nadeln aus A., F. 220°, wl. — Die Base, ihre in W. l. Salze u. die Acetylverb. besitzen eine cocainähnliche Wrkg. — α -Nitramino- β -picolin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$. Mit HNO_3 (D. 1,4) in konz. H_2SO_4 unter Kühlung. Hellgelbe Nadeln aus W., F. 159° (Zers.), wl. in W., A., ll. in Alkali u. Alkalicarbonat. — α -Amino- β' -nitro- β -picolin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$. Die Lsg. des vorigen in konz. H_2SO_4 wird über Nacht an kühlem Ort stehen gelassen. Gelbe Prismen aus A., F. 255°, swl. in W. u. k. A., ll. in Säuren. — α -Oxy- β -picolin, $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$. Aus dem Amin mit NaNO_2 in 5% ig. H_2SO_4 (1 Stde. Zimmertemp., dann 50—60°). Kp._{753} 288—290°. Nadeln aus Lg.-Chlf., F. 140°, l. außer in Lg. Mit FeCl_3 rotbraun. — α -Chlor- β -picolin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl}$. Aus dem vorigen mit PCl_5 (150°, 1 Stde.), alkal. machen u. mit Dampf dest. Öl, Kp._{751} 192—193°, von eigenartigem Geruch, meist ll., schwach bas. Die Lsgg. in Säuren werden von W. gefällt. *Chlorplatinat*, orangefarbige Prismen (+ 1 H₂O), F. 208°, ll. in W., A. — α -Chlornicotinsäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}$. Durch Oxydation des vorigen mit KMnO_4 . Nadeln aus W., F. 193°. Ident. mit der aus α -Oxynicotinsäure, PCl_5 u. POCl_3 bei 140° dargestellten Vergleichssubstanz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1802—6. 1924.)

LINDENBAUM.

Oskar Seide, *Ein Versuch zur Darstellung von 1,8-Naphthyridinderivaten.* Die Darst. von Derivv. des 1,8-Naphthyridins auf dem Wege der Anlagerung eines Pyridinringes an einen fertigen Pyridinring durch Ringschluß zur β -Stellung ist bisher nicht gelungen. Vf. hat auf folgendem Wege das Ziel zu erreichen versucht. Aus α -Aminonicotinsäuremethylester u. sd. Acetanhydrid (15 Min.) entsteht der α -Acetaminonicotinsäuremethylester, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$ (I.). Dest. im Vakuum unzers. Gelbliche Täfelchen aus Lg., F. 88°, von aromat. Geruch, ll. Durch intramol. Abspaltung von CH_3OH müßte I. in ein Naphthyridinderiv. übergehen. Wenn man jedoch eine alkoh. Lsg. mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. $\frac{1}{2}$ Stde. kocht, den A. abdest. u.

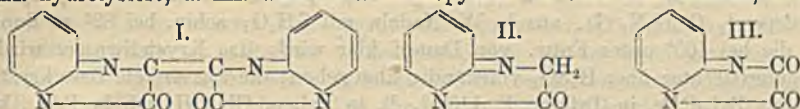


schwach ansäuert, so erhält man unter Abspaltung von Essigester mit vorzüglicher Ausbeute α -Aminonicotinsäureanhydrid, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_4$ (II.). Rhomb. Kristalle aus W., F. 390° (korr.), meist wl., ll. in h. Eg., l. in NaOH , wird

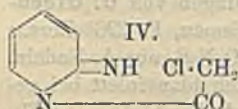
durch CO_2 wieder gefällt. Mit FeCl_3 rotbraun. Unverändert I. in konz. H_2SO_4 . Wird von sd. Lauge glatt zu α -Aminonicotinsäure verseift. — II. bildet sich auch ausschließlich, wenn I. mit trockenem $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ bis auf 300° erhitzt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1806—S. 1924. Moskau, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

H. Finger und F. Kraft, *Über indigoide Farbstoffe in der Pyridinreihe.* Der von REINDEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1381; C. 1924. II. 2158) beschriebene neue Farbstoff besitzt sehr wahrscheinlich die Konst. I. u. wäre demnach dem Glyoxalinrot von RHEMANN verwandt, mit dem er auch spektr. weitgehende Ähnlichkeit zeigt. Das Zwischenprod. wäre dann kein Pyrimidoxyl, sondern ein Pyrimid-

azonon (II). Wird I. nämlich mit 35%ig. HCl 3—4 Stdn. auf 125° erhitzt, so bilden sich außer CO u. CO₂ α -Aminopyridin u. II. Zweifellos wird I. zunächst zu II. u. III. hydrolysiert, u. III. wird zu α -Aminopyridin u. Oxalsäure verseift, letztere



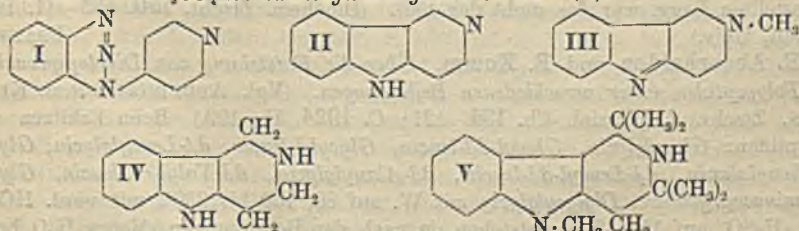
in CO, CO₂ u. H₂O gespalten. Bei der Oxydation mit H₂O₂ liefert I. α -Aminopyridin u. CO₂. Diese Spaltungen sind mit der Formel von REINDEL nicht gut zu erklären. Andererseits bedürfen die Reindelschen Benzoylderiv. von II. noch der Erklärung. — Das α -Pyridylglycin erhielten Vff. aus W. stets mit 1 H₂O. — II. wurde auch auf einem anderen Wege dargestellt. Aus α -Aminopyridin in Bzl. u. Chloracetylchlorid in mit HCl-Gas gesätt. Bzl. (starke Kühlung, dann Zimmertemp.) entsteht das Chlorhydrat von IV., C₇H₇ON₂Cl, HCl, Tafeln aus A., F. 157°. Die Base C₇H₇ON₂Cl, mit NaHCO₃ abgeschieden, bildet Nadeln aus verd. Aceton, F. 123°, reizt zum Niesen u. verursacht Hautjucken. Pikrat, C₇H₇ON₂Cl, C₆H₅O₃N₃, grüngelbe Nadeln aus Aceton, F. 155—157° (Zers.). IV. geht unter „intramol. Alkylierung“ sehr langsam bei Zimmertemp., schneller beim Erhitzen, am besten durch Erwärmen von 1 g (nicht mehr!) mit ca. 5 ccm Nitrobenzol u. Verd. mit Ä. in das von REINDEL beschriebene Chlorhydrat von II. über. Nadeln aus A. oder Eg.-Chlf., F. 245° (Zers.), fluoresciert in Lsg., besonders nach Zusatz von Alkali, stark blau. — Ein isomeres Chlorhydrat bildet sich, wenn Pyridylglycin acetyliert u. das Prod. mit verd. HCl gekocht wird. Schm. ca. 50° höher u. ist etwas weniger l. in W., hat aber sonst dieselben Eigenschaften wie das Isomere, in das es sich über das Na-Salz umwandeln läßt. — Die entsprechenden Pikrate schm. bei 207° (REINDEL) u. 211° (Mischprobe bei 204°).



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1950—53. 1924. Darmstadt, Techn. Hochsch.) LINDENB.

P. Bruylants, Beitrag zum Studium der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Nitrile. Die α -Aminonitrile. (Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 467—78. 1924. — C. 1924. II. 336.) BEHRLE.

Robert Robinson und Sidney Thornley, 5-Carbolin und einige Derivate. (Vgl. LAWSON, PERKIN JUN. u. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 125. 626; C. 1924. I. 2517.) Die Darst. von 5-Carbolin (II) gelang durch Erhitzen von 1- γ -Pyridylbenzotriazol (I) mit sirupöser H₃PO₄. I wurde dargestellt, indem das aus 4-Chlorpyridin u. Phenylendiamin gebildete Chlorhydrat des *N*- γ -Pyridyl-*o*-phenylendiamins mit HNO₃ behandelt wurde. Das Methylsulfat von II geht mit Alkalihydroxyden über in 5-Methyl-5-isocarbolin (III). Mit Na u. *n*-Butylalkohol wird II zum Tetrahydroderiv. IV red. Das Methylphenylhydrazon des Triacetonamins gibt beim Erhitzen mit verd. H₂SO₄ Pentamethyltetrahydro-5-carbolin (V).



Versuche. *N*- γ -Pyridyl-*o*-phenylendiamin, C₁₁H₁₁N₃, aus 20,4 g Chlorpyridin + 21 g *o*-Phenylendiamin 2 1/3 Stdn. auf 98° (40 mm), dann 1 1/4 Stdn. unter demselben Druck bei 140° erhitzt; aus CH₃OH Prismen, F. 173,5°, aus h. Bzl. Nadeln; wl. in

k. W., Chlf., Aceton, ll. in A.; Chlorhydrat Nadeln; wird die Base in absol. HCOOH 6 Stdn. gekocht, so entsteht wahrscheinlich γ Pyridylbenzimidazol, aus Pae. hexagonale Tafeln, F. 123°, die durch HNO₃ nicht angegriffen werden. — 1- γ -Pyridylbenzotriazol, C₁₁H₈N₄ (I), aus h. W. Nadeln mit 3 H₂O, schm. bei 82° zu dunkler Fl., die bei 105° unter Entw. von Dampf klar wird; das Krystallwasser wird im Vakuumexsiccator über H₂SO₄ vollständig abgegeben; die wasserfreie Base krystallisiert aus Bzl.-Pae. in Tafeln, F. 113,5°, ll. in Bzl. u. CH₃OH, wl. in Pae., kann ohne Zers. zu Nadeln subliniert werden. Chlorhydrat aus CH₃OH Nadeln, F. 262° (Zers.), unl. in Bzl., wss. Lsg. reagiert sauer gegen Lackmus. — 5-Carbolin, C₁₁H₈N₂ (II), aus 3 g I + 30 ccm H₃PO₄ (D. 1,75) durch Erhitzen über freier Flamme, bis N₂-Entw. beendet; aus wss. CH₃OH prismat. Nadeln, aus CH₃OH Prismen, F. 225°; ll. in A., wl. in Bzl. u. W., aus letzterem Nadeln; bei gewöhnlichem Druck ohne Zers. destillierbar. Lsgg. in alkoh. HCl fluorescieren blauviolett in Mg-Licht, sonst keine Fluorescenz. Krystallograph. Messungen von G. Greenwood vgl. Original. Saures Oxalat, C₁₃H₁₀O₄N₂, aus h. W. Prismen, F. 226° (Zers.); Pikrat aus Aceton gelbe Nadeln, F. 250°; Methylsulfat, C₁₃H₁₄O₄N₂S, aus A. Nadeln, aus CH₃OH Prismen, F. 161°; alkoh. Lsg. fluoresciert schwach blauviolett bei gewöhnlichem Licht, kräftig in Mg-Licht. — 5-Methyl-5-isocarbolin, C₁₂H₁₀N₂ (III), aus Bzl. gelbe Nadeln, F. 203—204° nach Sublimation im Hochvakuum bei 138°; sehr hygroskop.; Lsg. in W. reagiert alkal.; Methylsulfat, C₁₄H₁₆O₄N₂S, aus CH₃OH Nadeln, F. 210—211°; wss. u. alkoh. Lsgg. fluorescieren blauviolett im Mg-Licht; wird eine wss. Lsg. des Salzes mit KOH versetzt, so entsteht ein Nd., unl. in Ä. u. Bzl., l. in W., durch sd. KOH nicht zers. werdend. — 3,4,5,6-Tetrahydro-5-carbolin, C₁₁H₁₂N₂ (IV), aus CH₃OH Prismen, F. 215,5° unter vorherigem Sintern. — 5-Acetyl-3,4,5,6-tetrahydro-5-carbolin, C₁₃H₁₄ON₂, aus A. Nadeln, F. 254,5° (vorher Erweichen), wl. in organ. Mitteln. — Acetyltriacetaminphenylhydrazon, C₁₇H₂₆ON₂, aus Bzl. sternartig gruppierte Nadeln, F. 107°, wl. in Pae., ll. in CH₃OH, A., Bzl., Aceton, Chlf.; schwache Base; Ringschluß zu einem Indolderiv. war nicht zu erzielen. — 1,4,4,6,6-Pentamethyl-3,4,5,6-tetrahydro-5-carbolin, C₁₆H₂₂N₂ (V). Darst. 10 g Triacetamin + 8 g a. Phenylmethylhydrazin + 10 ccm CH₃COOH werden 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt, danach 15 ccm H₂SO₄ + 100 ccm W. zugegeben u. 40 Min. auf dem Wasserbad erhitzt; aus CH₃OH Prismen, die mit 1 Mol. Krystall-CH₃OH krystallisieren; bei 78° erweichend, F. 80—86°; nach Erhitzen auf 111° F. 92—93°; ll. in Bzl., A. u. Pae.; aus letzterem Nadeln, die bei ca. 160° sintern, bei 170° anscheinend teilweise schmelzen u. wieder fest werden, bei 180° klare Fl. (Journ. Chem. Soc. London 125. 2169—76. 1924. Manchester, Univ.) HABERLAND.

Rudolf Stern, *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Harnsäure*. (Vgl. Klin. Webschr. 3. 1583; C. 1924. II. 1925.) Es gelang Vf. die Herst. einer Harnsäurelsg. die völlig einwandfrei als Sol festgestellt werden konnte, allerdings gelang dies nur einmal. Bei allen anderen, nach Angaben von SCHADE u. KOHLER hergestellten Lsgg. war das nicht der Fall. (Biochem. Ztschr. 150. 535—41. 1924. Breslau, Univ.) FRANK.

E. Abderhalden und E. Komm, *Über die Entstehung von Diketopiperazinen aus Polypeptiden unter verschiedenen Bedingungen*. (Vgl. ABDERHALDEN u. KLARMANN, Ztschr. f. physiol. Ch. 134. 121; C. 1924. II. 190.) Beim Erhitzen von Dipeptiden: Glycylglycin, Glycyl-d,l-leucin, Glycyl-l-leucin, d,l-Leucylglycin, Glycyl-d,l-phenylalanin, d,l-Leucyl-d,l-leucin, d,l-Alanylglycin, d,l-Valyl-d,l-leucin, Glycyl-d,l-aminocaprylsäure, Diglycylglycin mit W. auf 80, 150 bis 230°, mit verd. HCl u. verd. H₂SO₄ auf 150—260° entstehen, je nach den Bedingungen (Menge H₂O bzw. Konz. der HCl u. H₂SO₄) wechselnde, bis über 90% des Ausgangsmaterials betragende Mengen an Diketopiperazinen. Die Resultate sind im Original tabellar. zusammengestellt. Die Anhydride entstehen aus den angewandten Dipeptiden,

eintritt; nur mit Glukosamin ist die Rk. positiv. Der positive Ausfall der Rk. bei verschiedenen Eiweißkörpern u. Peptonen deutet daher auf die Anwesenheit vorgebildeter Diketopiperazine im Eiweißmol. *m*-Dinitrobenzol verhielt sich gegenüber Carboxylgruppen wie alkal. Pikrinsäurelsg. *m*-Phenylendiamin u. Nitroprussidnatrium zeigen kein charakterist. Verh. — Im weiteren behandeln Vff. die nach ihrer Ansicht in den Arbeiten von SSADIKON u. ZELINSKI (vgl. Biochem. Ztschr. 147. 30; C. 1924. II. 686) vorhandenen vielen Unklarheiten u. Unrichtigkeiten. *N,N'*-Diacetyl- u. *N,N'*-Dibenzyl-2,5-diketopiperazin gaben eine positive Pikrinsäure u. Dinitrobenzolk., während bei *O,O'*-Dibenzyl-2,5-dioxy-dihydropyrazin u. Dibenzoyl-2,5-diketopiperazin die Rk. negativ ausfiel. Bei der Diskussion der nach den gegenwärtigen Kenntnissen im Eiweiß möglich erscheinenden Anhydridbindungen wird der Diketopiperazinstruktur der Vorzug gegeben, da weder die äther- noch die esterartige Verknüpfung von Dipeptidanhydriden mit ihrer C(OH)-Gruppe eine durchwegs befriedigende Erklärung geben. — Fabrkr. mit *Pikrinsäure*. 10—15 mg der zu untersuchenden Substanz werden in W. aufgeschwemmt u. mit 0,25 cem gesätt. Sodalg. $\frac{1}{2}$ bis 1 Min. gekocht. Bei in W. unl. Prodd. wird die Rk. in alkoh. Lsg. ausgeführt, wobei man statt Soda zweckmäßig Na-Alkoholat verwendet. Die Rk. ist positiv mit: Glycin-, Glycylalanin-, d,l-Glycylleucin-, d,l-Glycylphenylalanin, d-Alanin-, d,l-Alanin-, d,l-Serin-, d,l-Phenylalanin-, d,l-Tyrosin- u. d,l-Glycyl-dioxyprolinanhydrid, d,l-Leucinimid, Pepton aus: Seide, Gliadin, Placenta, Eierweiß, Casein, Keratin (Federn, Haare, Geweih) u. Gelatine, Antipepton, pflanzliches u. tierisches Cascin, verschiedene Seidearten, Seidenleim, Seidenfibrin, Elastin, Keratin, Avenin, Antiarin, Vitellin aus Eigelb, Ricin, Blutglobulin, Eierweiß, Sturin, Clupein, Mucin u. Glucosamin, negativ mit: Glykokoll, Alanin, Leucin, Tyrosin, Tryptophan, Histidin, Cystin, Prolin, Pyrrolidoncarbonsäure, Glycylglycin, d,l-Glycylleucin, d,l-Leucylglycin, d,l-Glycylaminocaprylsäure, d,l-Glycyltyrosin, l-Leucyl-d-leucinanhydrid, Triglycin, Leucyldiglycylglycin, Pentaglycin, Palmitylalanin, Formylleucin, Glucosaminsäure, Asparagin, Glutamin, Harnstoff, Chitin, Edestin, Legumin, Eiweiß aus Kürbissamen, Hippursäure. Der negative Ausfall der Rk. bei den pflanzlichen Proteinen wird auf ihre Unlöslichkeit zurückgeführt. Die Rk. mit *m*-Dinitrobenzol wird analog ausgeführt, wie die Pikrinsäurerk. u. zeigt auch ein ähnliches Verh., doch ist hier die Rk. mit *l*-Leucyl-d-leucinanhydrid positiv. — *N,N'*-Diacetylglycinanhydrid. B. aus Glycinanhydrid u. Essigsäureanhydrid. F. 100°. — *N,N'*-Dibenzoylglycinanhydrid. B. aus Glycinanhydrid-Ag u. C_6H_5COCl . F. 238°. — *N,N'*-Dibenzylglycinanhydrid. Nadelchen, F. 173°. (Vgl. SASAKI l. c.). — *O,O'*-Dibenzyläther des 2,5-Dioxydihydropyrazins, (Vgl. KARRER, GRÄNACHER u. SCHLOSSER, Helv. chim. Acta 6. 1108; C. 1924. I. 485.) Glänzende Blättchen. F. 163°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 139. 181—204. 141. 62. Halle, Univ.) GUGGENHEIM.

M. Busch, G. Friedenberger und W. Tischbein, *Zur Kenntnis der Hydrasonomerie: Isomere Hydrazone von Phenacylaminen und deren Konfigurationsbestimmung*. (Vgl. BUSCH u. HEFELE, Journ. f. prakt. Ch. 83. 425.) Es ist Vff. gelungen, eine Reihe von *Phenacylaminhydrasonen* in 2 isomeren Formen zu gewinnen, deren Konfiguration zu bestimmen u. damit die Hydrasonomerie endgültig als Raumisomerie festzustellen. Die schwerer l. u. höher schm. α -Formen entstehen meist in überwiegender Menge, vielfach ausschließlich, die leichter l. u. 50—60° niedriger schm. β -Formen treten besonders bei o-substituierten Arylhydrasonen auf (vgl. BUSCH, ACHTERFELDT u. SEUFERT, Journ. f. prakt. Ch. 92. 1). Beide Formen sind selbst in sd. Lsgg. auffallend beständig; auch im Schmelzfluß scheint sich ein Gleichgewicht nicht einzustellen; selbst Säuren von ziemlich hoher Konz. bewirken keine Umlagerung. Dagegen gelingt die Überführung der β - in die α -Form glatt, wenn man in die w. alkoh. Lsg. H_2S einleitet. Wahrscheinlich lagert sich das

III. infolge partieller Umlagerung. — Acetaldehyd: *Triazin* $C_4H_{25}ON_3$. Nadeln, F. 127—128°. — Benzaldehyd: *Triazin* $C_9H_{21}ON_3$. Nadeln aus Bzl.-Pae., F. 170°. — Die β -Form gibt ein rotbraunes Öl. — p-Chlorbenzaldehyd: *Triazin* $C_{20}H_{30}ON_3Cl$. Prismen aus Chlf.-A., F. 139—140°. — Verb. $C_{20}H_{28}O_2N_3Cl$ (nach IV.). (Nebenprod. III.). Gelbliche Prismen aus Chlf.-A., F. 123—124°, in A. leichter l. als III., neigt zur B. übersätt. Lsgg. — Anisaldehyd: *Triazin* $C_{30}H_{29}O_2N_3$. Nadeln oder Säulen aus Bzl.-A., F. 166°. — Verb. $C_{30}H_{31}O_3N_3$ (nach IV.). (Nebenprod. ca. 40% III.). Gelbliche Prismen aus A., F. 152°. — p-Dimethylamino-benzaldehyd: *Triazin* $C_{31}H_{32}ON_4$. Gelbliche Nadeln aus A., citronengelbe Prismen aus Chlf.-A., F. 158°, swl. in A. — Verb. $C_{31}H_{34}O_2N_4$ (nach IV.). Gelbe Prismen aus Chlf.-A., F. 118°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1783—92. 1924. Erlangen, Univ.)

LINDENBAUM.

K. Heß, Bemerkung zu der Mitteilung von M. Stechow: „Über die Einwirkung von Alkali auf Äthylalkohol und die Stickoxydreaktion von W. Traube.“ Vf. weist die Behauptung von STECHOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1611; C. 1924. II. 2135), daß der von HESZ u. FINK durchgeführte Abbau des *Cuskygrins* in Frage gestellt sei, weil das erhaltene $CH_2(NO)Na_2$ aus dem benutzten A. stamme, zurück. Während die B. dieses Salzes aus A. ungemein langsam verläuft, setzt sich *Cuskygrin* mit NO rapide um (30 g in 30—45 Min. fast quantitativ), sodaß über die Herkunft des Salzes aus dem *Cuskygrin* kein Zweifel bestehen kann. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1930. 1924.)

LINDENBAUM.

Richard Willstätter, **László Zechmeister** und **Wilhelm Kindler** †, *Synthese des Pelargonidins und Cyanidins*. Die Rk. eines Cumarins mit Mg-Arylhalogeniden führt durch Abänderung des Aryls der Grignardschen Verb. zu einer Reihe von *Anthocyanidinen*. *Trimethoxycumarin* verbindet sich mit Phenol u. Brenzcatechin (in Form der Mg-Verbb. des 4-Bromanisols u. 4-Jodveratrols) zu den Methyläthern der Tetra- u. Pentaoxyppyryliumverb., aus diesen resultieren durch Entmethylierung mit HJ die freien Anthocyanidine. Die Oxyphenylverb. wurde als *Pelargonidin* (aus den Anthocyanen der Pelargonie, Dahlie, Aster usw.), die o-Dioxyphenylverb. als *Cyanidin* (aus Kornblume, Rose, Mohn usw.) identifiziert.

Versuche. Darst. des *3,5,7-Trimethoxycumarins* u. des *Pelargonidins* vgl. WILLSTÄTTER u. ZECHMEISTER, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1914. 886; C. 1914. II. 1359. — Die Rk. des *Trimethoxycumarins* mit dem *4-Jodveratrol-Mg* ergab eine gelbe Carbinol-Mg-Verb., aus der durch Zers. mit HCl das Salz des *Pentamethyläthers des Cyanidins* erhalten wurde, ll. in 0,5%ig. HCl, unterscheidet sich vom Cyanidin durch die violette Färbung (Cyanidin blau), die die alkoh. Lsg. mit Soda gibt. — *Cyanidin*, $C_{15}H_{11}O_6Cl$, aus vorigem u. HJ, nach Überführung des Jodids in das Chlorid (vgl. WILLSTÄTTER, BOLTON u. BURDICK, LIEBIGS Ann. 412. 113; C. 1916. II. 1153). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1938—44. 1924.) ZANDER.

Richard Willstätter und **Otto Th. Schmidt**, *Synthese neuer Anthocyanidine*. (Vgl. vorst. Ref.) Durch Veränderung des Aryls bei der Addition von Arylmagnesiumhalogeniden an *Trimethoxycumarin* stellen Vf. neue *Flavyliumverb.* her. Die schöne Farbe der Anthocyanine wird durch den Eintritt von mindestens einer OH-Gruppe in den Phenylrest bedingt, bei Eintritt von zwei OH-Gruppen wirkt die Substitution in o-Stellung bathochrom gegen die in m-Stellung. Anthocyanine des so dargestellten *Galanginidins* u. *Morinidins* sind in der Natur noch nicht gefunden worden.

Versuche. *Pentamethyläther des Morinidinchlorids*, $C_{30}H_{21}O_6Cl$, aus *Trimethoxycumarin* u. der Mg-Verb. des *4-Jodresorcinolmethyläthers*, rote Nadeln, l. in A. u. 1/2%ig. HCl mit tieferer Farbe, wird durch W. zers. — *Morinidinchlorid (2-Resorcyloxy-3,5,7-trioxybenzopyryliumchlorid)*, $C_{15}H_{11}O_6Cl$, aus vorigem durch Entmethylierung mit Phenol u. HJ, krystallisiert in verschiedenen Hydraten, swl. in h. 0,1%ig. u.

k. 1 $\frac{1}{2}$ ig. HCl, zl. in h. 1 $\frac{1}{2}$ ig. HCl, ll. in h. 7 $\frac{1}{2}$ ig. HCl, gibt mit FeCl₃ keine Farbrk. (Unterschied von Cyanidin). — *Galangidinchlorid* (2-Phenyl-3,5,7-trioxybenzopyryliumchlorid), C₁₅H₁₁O₄Cl, aus *Trimethoxycumarin* u. der Mg-Verb. des Brombenzols durch Hydrolyse des Rk.-Prod. mit HJ, umkrystallisiert aus HCl-haltigem A., lange, leuchtend rote Prismen, ll. in A. (orangerot) u. Chlf. (himbeerrot), bildet auch verschiedene Hydrate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1945—50. 1924. München, Akad. d. Wissensch.) ZANDER.

T. Brailsford Robertson, *Der Einfluß der Hydrolyse auf das Säure- und Basenbindungsvermögen der Proteine*. Die Verb. der schwach sauren freien NH₂- bzw. COOH-Gruppen mit Säuren bzw. Basen müßte stark hydrolyt. dissoziiert sein, während die Bindungsfähigkeit der Eiweißstoffe für Säuren u. Basen von der Verdünnung unabhängig ist. Vf. vermutet daher, daß für diese Bindungen vorzugsweise die Säureamidgruppen (CO-NH) in Betracht kommen, worauf die Veränderung des Verhältnisses gebundene Säuren- oder Basenäquivalente hinweist. In Verss. freie NH₂-Äquivalente

bei Hydrolyse von *Casein* u. *Gelatine* mittels Trypsins gab er zu den Hydrolysefl. Säuren bzw. Alkalien bis zu p_H = 2—8,2—10,5, bestimmte dann die davon gebundenen Mengen u. verglich sie mit den formoltitrierbaren NH₂-Gruppen. In allen Fällen außer *Gelatinehydrolysat* bei p_H = 10,5 fand sich starke Abnahme der Säurebindungsfähigkeit durch die Hydrolyse sowohl im Vergleich zu freiem NH₂ als auch absol., nur in dem erwähnten Ausnahmefall eine Zunahme der Säuren- u. Basenbindungsfähigkeit. (Australian Journ. of exp. biol. and med. science 1. 31—37. Adelaide, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 31—32. 1924. Ref. FELIX.) SPIEGEL.

Edwin J. Cohn und Ruth E. L. Berggren, *Studien über die physikalische Chemie der Proteine*. III. *Die Beziehung zwischen der Aminosäurezusammensetzung des Caseins und seinem Basenbindungsvermögen*. (II. vgl. Journ. Gen. Physiol. 5. 521; C. 1923. III. 1491.) Unter Zugrundelegung des Mol.-Gew. 12800 für das *Casein* (nach dem Tryptophangehalt) muß ein Mol. an Aminodicarbonsäuren mindestens 19 Moll. *Glutaminsäure*, 4 Moll. *Asparaginsäure* u. 8 Moll. *β-Oxyglutaminsäure* enthalten. Durch Bindung der im *Caseinmol.* enthaltenen 12 Moll. NH₃ würden 19 Säuregruppen für die Basenbindung verfügbar sein, deren Zahl sich unter Berücksichtigung der 3 im Mol. vorhandenen P-Atome (falls in Form freier H₃PO₄ vorliegend), auf höchstens 28 erhöhen könnte. Das Basenbindungsvermögen von 1 g *Casein* würde hiernach zwischen 148,7 u. 217,4 · 10⁻⁶ Moll. Base schwanken. Es wird gemessen durch die Abnahme der [OH⁻] der einwirkenden alkal. Lsg., die direkt durch die EK. der H-Elektrode gegen einen bekannten Standard bestimmt wird. Die erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den von ROBERTSON erhaltenen (vgl. Journ. Physical Chem. 1910. 521; C. 1911. II. 766); sie steigen bei längerer Einw. der Base, da durch Hydrolyse mehr Säuregruppen frei werden. Untersucht wurden 10 verschiedene Präparate bei Konz. von 0,025—0,05-n. NaOH. Die erhaltenen Werte variieren zum Teil stark, was Vf. auf die Art der Darst. der Präparate zurückführen; mit starken Alkalien behandelte haben ein großes Basenbindungsvermögen, 0,0018 Mol. NaOH, mit schwachen Lsgg. behandelte 0,0014 Mol. NaOH auf 1 g *Casein*. Das Äquivalentgewicht zu 1 Mol. NaOH wäre demnach 535—735 g *Casein*. Bei einem Mol.-Gew. von 12800 würde das natürliche *Casein* also annähernd 18, nach alkal. Behandlung 24 freie Säuregruppen enthalten. (Journ. Gen. Physiol. 7. 45—79. 1924.) ZANDER.

Edwin J. Cohn, Ruth E. L. Berggren und Jessie L. Hendry, *Studien über die physikalische Chemie der Proteine*. IV. *Die Beziehung zwischen der Zusammensetzung des Zeins und seinen basischen und sauren Eigenschaften*. (III. vgl. vorst.

Ref.) Vff. berechnen aus der Zus. des Zeins nach der beim Casein beschriebenen Methode (vgl. COHN u. HENDRY, Journ. Gen. Physiol. 5. 521; C. 1923. III. 1491) sein Minimal-Mol.-Gew. nach dem Cystin- u. Histidingehalt zu etwa 19400. Bei diesem Mol.-Gew. würde ein Mol. Zein an Aminodicarbonsäuren enthalten: 3 Moll. *Asparaginsäure*, 3 Moll. β -*Oxyglutaminsäure* u. 41 Moll. *Glutaminsäure*, insgesamt 47 Moll. Unter der Annahme, daß die im Zeinmol. enthaltenen 41 NH_3 -Moll. als Amide an die Säuren gebunden sind, würden 6 freie Carboxylgruppen für das Basenbindungsvermögen verfügbar sein. 1 g Zein würde danach annähernd $3 \cdot 10^{-4}$ Moll. Base binden.

Zu den Unterss. wurden zwei Präparate verwendet, die vollständig chlorid- u. sulfatfrei waren. Die Löslichkeit in W. betrug bei 25° 8,8 mg N = 0,054 g Zein in 1 l. Das wie beim Casein bestimmte Basenbindungsvermögen betrug 0,0028 bis 0,0031 Mol. NaOH für 1 g Zein; das Äquivalentgewicht zu 1 Mol. NaOH ist demnach 3226 g bzw. 3571 g, das Minimal-Mol.-Gew. (äquivalent 6 Moll. NaOH) wäre annähernd 20400 (berechnet 19400).

Mit Säuren bildet das Zein keine Verbb., im Mol. sind also keine freien bas. Gruppen vorhanden; die Löslichkeit in 0,01—0,04-n. HCl ist die gleiche wie in W. (nur in einzelnen Fällen unwesentlich höher); sie steigt auch nicht nach der Behandlung mit Alkali, so daß Vff. annehmen, daß die NH_2 -Gruppen sehr fest im Mol. gebunden sein müssen. Auch das Basenbindungsvermögen wird durch alkal. Behandlung kaum verändert; es kann nach den erhaltenen Werten höchstens eine neue Säuregruppe frei werden; Vff. halten dieses jedoch nicht für wahrscheinlich. (Journ. Gen. Physiol. 7. 81—98. 1924. Boston, HARVARD Medic. School.) ZANDER.

H. Stedel und E. Peiser, *Über die Kohlenhydratgruppe der Thymonucleinsäure*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 132. 297; C. 1924. I. 2149.) ω -Oxymethylfurfurol, das sich beim Erhitzen von Kohlenhydrat mit Säuren leicht bildet, gibt die grüne Fichtenspanrk. u. eine stark positive Rk. mit fuchsinschwefliger Säure. Es ist sehr wahrscheinlich die Ursache der von FEULGEN (Ztschr. f. physiol. Ch. 137. 272; C. 1924. II. 1207) Nuclealfärbung genannten Rk. der Thymonucleinsäure u. der sog. Pentosenrk. derselben. Die leichte Zersetzlichkeit des ω -Oxymethylfurfurols in Ameisen- u. Lävulinsäure bedingt, daß bei Einw. von Säuren auf Thymonucleinsäure nur geringe Mengen des Furfurols nachweisbar sind. Außer Thymonucleinsäure geben auch verschiedene andere Kohlenhydratderiv. einen positiven Ausfall der Fichtenspanrk., wenn sie nach der von FEULGEN l. c.) angegebenen Methode gespalten werden. Die Rk. ist schwach mit :Rohrzucker, Lävulose u. Inulin, positiv mit :Malzzucker, Inosin u. glucosephosphorsaurem Ca, stark mit Theophyllinglucosid, negativ mit : α -Methylglucosid, Adeninhexosid, Vernin, Vicin u. saccharosephosphorsaurem Ca. Der mehr oder weniger positive Ausfall der Rk. hängt von der Spaltbarkeit des Kohlenhydratderiv. ab. Die Rk. mit fuchsinschwefliger Säure ist, unabhängig von der Fichtenspanrk., an die Anwesenheit der CHO-Gruppe gebunden u. schwach positiv mit Malz- u. Rohrzucker, stark positiv mit Theophyllinglucosid. Es liegt deshalb kein Grund vor, in der Thymonucleinsäure ein besonderes Kohlenhydrat anzunehmen; auch kann die Nuclealfärbung nicht als absol. spezif. für sie angesehen werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 139. 205—11. 1924. Berlin, Univ.) GUGGENHEIM.

E. Biochemie.

P. Reiss, *Bemerkungen über den inneren p_H des Zellkerns und seine experimentellen Veränderungen*. Die untersuchten Kerne der Eizellen von *Psammechinus miliaris*, *Echinocardium cordatum* u. *Sabellaria alveolata* haben p_H -Werte, die fast Neutralität anzeigen. Im Gegensatz zu p_H des Protoplasmas sind diese Werte

durch $[H^+]$ des Außennediums stark veränderlich innerhalb der Grenzen $p_H = 5$ u. $p_H = 9$. Werden die Zellen in urethanhaltiges Meerwasser ($p_H = 8,8$) gebracht, so zeigt p_H des Kerns anfangs einen Ausstieg, sinkt dann nach 15–30 Min. langer Einw. aber wieder. Durch mehrmaliges Waschen kann die Depression wieder rückgängig gemacht werden. Wird die Einw. der Narkotika (untersucht wurde außer Urethan, $CHCl_3$, Chloral, Cocain) weiter verlängert, so steigt p_H des Kerns wie auch des Protoplasmas, gleichzeitig tritt hiermit Plasmolyse ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 641–43. 1924.) HABERLAND.

G. W. Scarth, *Kolloidale Zustandsänderungen, verbunden mit Protoplastmakontraktion*. (Vgl. Proc. Trans. Roy. Soc. Canada [V] 17. Sekt. V. 137; C. 1924. II. 1104.) Vf. unterscheidet bei Spirogyra 2 Typen von Kontraktion des Chloroplasten u. des Plasmakörpers, „vitale“ u. „disintegrierende“. Die erste Verkürzung in einer Achse, rasch reversibel ohne Hinterlassung einer Deformation, ist Kontraktion im physiol. Sinne, die zweite, „unechte“, besteht in tiefergreifenden Formveränderungen von Plasmakörpern durch Wirksamwerden der Oberflächenkräfte u. geht gar nicht oder erst nach Tagen zurück. — Der Chloroplast, n. ein Gel, elast., ohne Molekularbewegung seiner Körnchen, wird bei beiden Typen der Kontraktion verflüssigt. Faktoren, die ihn verflüssigen (Wärme, elektr. Reizung, A., Ä., Aceton, Chlf., Saponin) rufen auch Kontraktion hervor. Bei Erzeugung von Kontraktion durch anorgan. Stoffe besteht Parallelismus zwischen dieser Wrkg. u. der fallenden auf Kolloide. Ausschlaggebend sind vornehmlich die Kationen, dreiwertige wirken schon bei großer Verdünnung sehr stark, Ba auch noch stark, Sr weniger, Ca nicht. HCl wirkt am stärksten bei 10^{-5} -n. Lsg., über $10^{-4.5}$ -n. rasch tox. — Der Chloroplast ist im Dunkelfeld opt. leer, bei Kontraktion gelegentlich schwach leuchtend. Im polarisierten Lichte erscheint er als Gel doppelbrechend; diese Eigenschaft verschwindet bei Verflüssigung, um dann noch deutlicher aufzutreten. (Quart. Journ. of exp. physiol. 14. 99–113; Ber. ges. Physiol. 27. 13. 1924. Ref. SPEK.) SPIEGEL.

G. W. Scarth, *Die Wirkung der Kationen auf die Kontraktion und Viscosität des Plasmas bei Spirogyra*. (Vgl. vorst. Ref.) Die molare Grenzkonz. reiner Salzlsgg., durch die Kontraktion des Chloroplasten herbeigeführt wurde, fand Vf. ca. 10^{-7} für Ce, La, Nd, Pr, Ag, Hg', Cu, 10^{-6} – 10^{-7} für Sa, Gd, Er, $Co(NH_3)_6$, 10^{-6} für Fe^{++} , Al, Y, Ru, Cd, 10^{-5} – 10^{-6} für Th, Zr, Sn, Be, Ba u. H, 10^{-5} für Au, Hg^{++} , Pb, Mn, Fe^{++} , Co^{++} , 10^{-3} für Cr, Mg, Sr, 10^{-2} für Cs, Rb, K, 10^{-1} – 10^{-2} für Na, Li; Ca, UO_2 , Zn hatten keine Wrkg. — Um den Einfluß der verschiedenen Permeabilität möglichst auszuschalten, wurden die Zellen zuvor mit dest. W. behandelt. Manche Salze bewirken Adhäsion des Chloroplasten an die Zellwand, manche lassen ihn nach der Kontraktion leicht wieder in Gelzustand übergehen. (Quart. Journ. of exp. physiol. 14. 115–22. Montreal, MC GILL Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 13. 1924. Ref. SPEK.) SPIEGEL.

C. Fromageot, *Über die Beziehungen zwischen dem physiko-chemischen Zustand und der Funktion des Protoplasmas: Photosynthese und Respiration*. Bei Ulva lactuca wird die Respiration durch Glycerin herabgesetzt. Das initiale Maximum der Respiration ist durch die Verbrennung von Glycerin bedingt, das in einer Menge in die Zelle dringt, die den physikalisch-chem. Zustand des Protoplasmas nicht beeinflußt. Im Licht ist die Oxydation stärker ausgesprochen als im Dunklen. Photosynthese u. Respiration verhalten sich nicht gleichsinnig. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 169–80. 1924.) LEWIN.

E₁. Enzymchemie.

Märk Serejski, *Gibt es spezifische Abwehrfermente?* Der Vf. gibt für die „Mikro-Abd.-Rk.“ nach PREGL-CRINIS eine genaue Vorschrift, welche im Original nachgelesen werden muß. Unbedingt müssen folgende Kontrollproben angestellt werden: aktives Serum + Organ, inaktives Serum + Organ, sowie aktives u. in-

aktives Serum allein. — Sowohl aktives als auch inaktives Serum erleiden beim Aufbewahren Änderung des Brechungsindex bis 0,4—0,6 der Refraktometerskala, welche von autolyt. Prozessen oder auch von unkontrollierbaren Verschiedenheiten der Versuchsbedingungen verursacht sind. Beim Vers. „Serum + Organ“ können diese Abweichungen auch durch Adsorption von einem Teil des Serums durch das Organ bewirkt werden. — Man kann nicht einwandfrei angeben, welche Änderung der Refraktometerzahl als positive Rk. anzusehen ist. Es läßt sich keine untere Grenze angeben, oberhalb deren die positive Rk. beginnt, da auch bei Männern u. bei Nichtschwangeren sehr hohe, manchmal sogar höhere Zahlen als bei Schwangeren beobachtet wurden. Je tiefer man die Grenze zieht, desto häufiger erhält man eine positive Rk. In keinem Fall ist die Rk. spezif. im Sinne von ABDERHALDEN, es ist keine Differenz zwischen dem Ausfall der Abd.-R. bei Schwangeren u. Nichtschwangeren zu beobachten. — Da die hohe Zahl der positiven Rkk. bei Nichtschwangeren bei der Verfolgung der Rk. mittels des Refraktometers die fermentative Natur der Abd.-Rk. zweifelhaft erschienen ließ, wurde für die Best. der Proteinabbauprodukt. die chem. Methode von BACH (C. r. d. l'Acad. des sciences 164. 248; C. 1917. II. 167) benutzt, welche auf der Eigenschaft der *Perhydridase* von SCHARDINGER beruht, Nitrate in Ggw. von Aldehyden oder Eiweißabbauprodukt. in Nitrite umzuwandeln. Auch mit dieser Methode konnten keine Anhaltspunkte für die Annahme des fermentativen Charakters der bei der Abd.-Rk. sich abspielenden Prozesse erhalten werden; die gefundenen Zunahmen der Eiweißabbauprodukt. lagen innerhalb der Fehlergrenzen der Methode. (Biochem. Ztschr. 152. 79—91. 1924. Moskau, Biochem. Inst.)

A. R. F. HESSE.

P. W. Danckwortt und E. Pfau, *Über ein proteolytisches Enzym in den Hülsen von Vicia faba L.* Wss. Auszüge der Hülsen u. des weißen Gewebes, in dem die Bohnen von *Vicia faba* kurz vor ihrer Reife eingebettet sind, enthalten ein *proteolyt. Enzym* (I). In den Blättern, Stengeln u. Bohnen selbst kommt es nicht vor. Das Gewebe enthält auch *Peroxydase* (II). Beide lassen sich aus der wss. Lsg. dadurch trennen, daß I durch gewachsenes Al_2O_3 , II durch Tierkohle adsorbiert wird. Durch Aufschwämmen mit viel W. lassen sich die Enzyme wieder von den Adsorbentien abtrennen. — Der Milchsafte von *Euphorbia lathyris* enthält nur *Peroxydase*, ebenso der von *Papaver rhoeas*. I u. II fanden sich im Milchsafte von *Euphorbia palustris* u. *Chelidonium majus*; in letzterem konnte auch *Oxydase* nachgewiesen werden. (Arch. der Pharm. 262. 449—51. 1924. Hannover, Tierärztl. Hochsch.)

HABERLAND.

C. Neuberg, *Einige Beobachtungen über Hefenfermente.* Es wird ein Vorlesungsverf. zur Vorführung der Carboxylasewrkg. beschrieben, dessen genau angegebene Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen. — An einem nach dem Krauseverf. getrockneten *Hefemacerationssaft* wurde beobachtet, daß das Trockenpräparat sogleich nach der Trocknung noch seine volle Gärwrkg. hatte, daß aber nach 49 Tagen die *Zymase* verschwunden war u. auch durch Zugabe von Coferment nicht wieder belebt werden konnte. Während zu dieser Zeit die *Carboxylase* noch wirksam war, verlor das getrocknete Präparat in 190 Tagen auch diese Wrkg. Die *Carboxylase* ist also widerstandsfähiger als die *Zymase* (vgl. NEUBERG, Biochem. Ztschr. 56. 495; C. 1914. I. 52). — Ein nach den neueren Vorschriften bereiteter *Hefemacerationssaft*, welcher keine Selbstgärung hat, verursacht im Gegensatz zu früheren Beobachtungen (NEUBERG u. ROSENTHAL, Biochem. Ztschr. 61. 171; C. 1914. I. 1893) bei der Vergärung von *Brenztraubensäure* keine Wärmeentw. — Eine durch Autolyse unter Zugabe von $CHCl_3$ + Toluol aus Preßhefe bereitete *Saccharaselsg.* hatte nach 4400 Tagen bei Zimmertemp. ihre volle Wirksamkeit behalten. (Biochem. Ztschr. 152. 203—6. 1924. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. exper. Ther. u. Biochemie.)

A. R. F. HESSE.

S. Watanabe, *Über die Katalase in der Cerebrospinalflüssigkeit*. Nach Klärung durch Zentrifugieren hat der Liquor keine Katalasewrkg. Diese ist proportional dem Gehalte an polynucleären Leukocyten, die Lymphocyten sind ohne Bedeutung. Polynucleäre Leukozytose bei Krankheiten läßt auf Katalasewrkg. der Lumbalfli. schließen. (Japan med. world 4. 8—11. Osaka, Osaka med. coll.; Ber. ges. Physiol. 27. 194. 1924. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Kuhei Okubo, *Beiträge zur Kenntnis der Serumprotease*. I. Verhalten des anti-tryptischen Faktors des Serums gegenüber der Behandlung mit Aceton bzw. Carbol. II. Heterolytische Wirkung der Serumproteasen auf zugeführte Eiweißlösungen. I. Aceton u. Phenol beseitigen je nach Menge u. Temp. die antienzymat. Eigenschaft von gemeinem Serum gegen Pankreas-, Hefe- u. Serumprotease. Kleine Mengen Toluol verstärken diese Wrkg. Aceton schädigt die Enzyme. — II. Hundeserum hat eine schwächer wirkende Protease als Meerschweinchenserum. Es kommt mit Chlf., besser mit Aceton zur Autolyse. Sowohl gemeines, als durch Aceton aktiviertes Serum von Hund u. Schwein verdaut in Ggw. von Chlf. Eiweißlsgg., am leichtesten Nutrose u. gekochte Kuhmilch, viel weniger gekochte Sera, am wenigsten gekochtes Eierweiß. Gleiches gilt für Pankreasprotease u. künstliches Gemisch von Serum u. Pankreassaft. Mit Aceton behandelte Sera sind weit wirksamer als genuine. (Tôhoku Journ. of exp. med. 4. 427—63. Sendai, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 195—96. 1924. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Toshiharu Nomura, *Zur Frage der Cholesterase im Blutserum und den Organextrakten*. Cholesterase wurde in Leber, Niere, Magen- u. Darmschleimhaut, Muskel, Milz, Pankreas gefunden, nicht aber im Blute. (Tohoku Journ. of exp. med. 4. 677—84. Sendai, Tôhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 198. 1924. Ref. JACOBY.) SP.

E₂. Pflanzenchemie.

C. F. Langworthy, *Radioaktivität von reifen Tomaten*. Unterss. an zerriebenen Tomatenpflanzen ergaben, daß ihre Radioaktivität zunächst über dreimal so groß war als die des Wassers der Stadt u. daß sie mit dem Lagern stark abnahm. (Science 60. 405—6. 1924. Washington [D. C.]) BEHRLE.

Erich Schmidt und Günther Malyoth, *Zur Kenntnis pflanzlicher Inkrusten*. V. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1438; C. 1923. III. 393.) Pflanzliche Zellmembranen werden durch Behandlung mit wss. ClO_2 - u. Na_2SO_3 -Lsgg. in Inkrusten u. Skelettsubstanzen zerlegt. Um die Frage nach der Verteilung der Polysaccharide (vgl. SCHMIDT, GEISLER, ARNDT u. ILLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 23; C. 1923. I. 960) auf Skelettsubstanz u. Inkruste zu entscheiden, untersuchen Vf. zunächst die Möglichkeit, nach dem ClO_2 -Verf. völlig unangegriffene Skelettsubstanzen zu erhalten. Die beim Aufschluß mit $\frac{1}{50}$ -n. ClO_2 erhaltene Skelettsubstanz (= Skelettsubstanz $\frac{1}{50}$ -n.) ist noch gegen $\frac{1}{5}$ -n. ClO_2 beständig; Vf. halten es daher für zweckmäßig, bei Aufschluß größerer Mengen mit $\frac{1}{5}$ -n. ClO_2 u. 2% ig. Na_2SO_3 zu arbeiten. Die sich während des Aufschlusses bildende HCl hat keinen störenden Einfluß auf die Rk., da sie bei den in Frage kommenden Konz., auch in Wechselwirkung mit Na_2SO_3 , keine hydrolysierende Einw. auf die Skelettsubstanz $\frac{1}{50}$ -n. zeigt, erst 2-n. HCl wirkt schädigend.

Versuche. Verb. von ClO_2 - u. Na_2SO_3 -Lsgg. gegen Skelettsubstanzen. *Galaktose* u. *Lävulose* werden von $\frac{1}{50}$ -n. ClO_2 nicht angegriffen. Skelettsubstanz $\frac{1}{50}$ -n. von Buchenholz (*Fagus silvatica*) wird 96 Stdn. der ClO_2 -Einw. u. danach 2 Stdn. der Na_2SO_3 -Einw. (bei 100°) ausgesetzt; Differenz: $-1,73\%$. — Verb. von HCl gegen Skelettsubstanz. Bei der Einw. von $\frac{1}{2}$ - u. $\frac{1}{10}$ -n. HCl beträgt die Differenz nach 96-std. Einw. auf Skelettsubstanz $\frac{1}{50}$ -n. aus Buchenholz $1-1,7\%$, bei der Einw. von 2-n. Säure $4,83\%$, ähnliche Werte bei Fichtenholz (*Picea excelsa*): $1,12\%$, $1,79\%$ u. $3,48\%$. — Nachfolgende Behandlung mit 2% ig. Na_2SO_3 -Lsg. (bei 100°) zeigt auch

im Durchschnitt eine Differenz von nur 1,5%. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1834 bis 1837. 1924. München, Akad. d. Wissensch.) ZANDER.

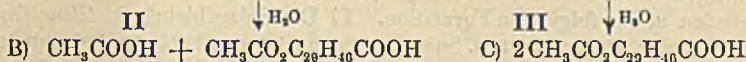
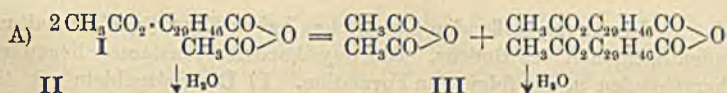
Charles E. Sando und H. H. Bartlett, *Über die organischen Säuren von Pyrus coronaria, Rhus glabra und Acer saccharum*. Anstatt der normalerweise in sauren Früchten von *Pyrus coronaria* vorkommenden Äpfelsäure (I) wurde beim Extrahieren mit k. W. nur *Bernsteinsäure* (II) isoliert. Da die Extraktion unter anaeroben Bedingungen (Anwesenheit von CHCl_3 u. Toluol) geschah, nehmen Vff. eine Autolyse an. Durch die hohe anfängliche Acidität der Lsg. wird eine bakterielle Einw. wahrscheinlich verhindert, obwohl die Möglichkeit einer Fermentierung durch Mikroorganismen nicht gänzlich ausgeschlossen erscheint. Gegen Anwesenheit von Hefe spricht die schließlich beim Extrahieren erhaltene klare Lsg. Beim Erhitzen mit W. im Autoklaven wurde dagegen nur *Äpfelsäure*, isoliert als Ag-Salz, nicht aber II gefunden, ein Beweis dafür, daß II in lebenden Früchten nicht vorhanden ist.

Die Unterss. über die rote, herbe Samenhülle (Perikarp) von *Rhus glabra* bestätigen die Befunde von ROGERS u. FRANKFORTER u. MARTIN (Amer. Journ. Pharm. 76. 151; C. 1904. I. 1574), daß die darin enthaltene Fruchtsäure aus Äpfelsäure, fast immer als saures Ca-Salz besteht. Außerdem wurde freie *Gallussäure* $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, nachgewiesen.

Obwohl die Anwesenheit von I im Saft des Zuckerahorns (*Acer saccharum*) bekannt ist (vgl. COWLES, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1285; C. 1908. II. 1471) ist die Zus. des während Konz. des Saftes in den Pfannen ausgeschiedenen körnigen Sandes (maple sand) bisher ungenügend experimentell begründet werden. — Während im Zuckerahornsafte ein Gemisch von saurem u. neutralem Ca-Salz der Äpfelsäure enthalten ist, besteht der „Ahornsand“ aus rohem apfelsaurem Ca. (Journ. Agricult. Research 22. 221—29. 1924. Univ. von Michigan.) TENNENBAUM.

Frederick B. Power und Victor K. Chesnut, *Alkalische Reaktion der Baumwollpflanze*. Gegenüber C. M. SMITH (Journ. Franklin Inst. 197. 699; C. 1924. II. 877) stellen Vff. fest, daß die Alkalinität des von Baumwollpflanzen gesammelten Taus mindestens teilweise auf der Ggw. von *Ammoniak* u. *Trimethylamin* beruht. Beide sind sicherlich Ausscheidungen der Pflanze u. werden in erheblich größerer Menge bei ihrer Dampfdest. erhalten. Das Trimethylamin hat eine besondere Anziehungskraft für den Baumwollwurm. (Science 60. 405. 1924. Washington, Dep. of Agric.) BEHRLE.

Gustave Rivière und Georges Pichard, *Beitrag zur Untersuchung der in den Blättern und Fruchtschalen des Apfelbaums vorkommenden Bestandteile*. Auf Grund der Unterss. von SANDO (Journ. Biol. Chem. 56. 457; C. 1923. III. 1283) haben Vff. *Äpfelschalen*, die bei 50° (150 mm) im CO_2 -Strom getrocknet, darauf zur Entfernung von Wachs mit w. CCl_4 behandelt worden waren, untersucht. Phlorizin wurde im Rückstand nicht gefunden. In Übereinstimmung mit den Befunden von SANDO wurden im CCl_4 -Extrakt festgestellt: *Triacontan*, F. 64°, *Heptacosanol*, $\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{OH}$, F. 81°, u. die von SANDO als *Malol*, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$, bezeichnete Verb., F. 285°, wl. in CCl_4 . Außerdem wurde ein nicht näher untersuchtes Gemisch *gesätt. KW-stoffe*, F. ca. 30°, Kp.₁₂ 220—280°, sowie in dem zum Trocknen benutzten CO_2 -Strom *Geraniol* gefunden. Die von SANDO für Monomethyl-, Monoacetyl-, Acetylmethyl- u. Diacetylmalol gewählten Bezeichnungen der Malolderivv. sind inkorrekt. Malol ist in Wirklichkeit eine Alkoholsäure u. dem *Diacetylmalol* kommt die Konst. (I) eines gemischten Anhydrids aus dem Essigsäureester der Säure u. CH_3COOH zu. Diese Verb. hat F. 200° (Zers.) wird danach wieder fest u. schm. hierauf bei 300°; es erfolgt Spaltung in *Acetanhydrid* u. in das *Anhydrid des Malolessigesters* (II, Schema A); letzteres gibt durch Hydrolyse dasselbe Essigesterderiv. (III), das aus I durch sd. verd. A. erhalten wird. An Stelle der Sandoschen Bezeichnung Malol



schlagen Vff. für die Verb. C₃₀H₄₈O₃ den Namen *Malolsäure* vor. Diese Säure läßt sich in sd. alkoh. Lsg. gut titrieren (Phenolphthalein), sie bildet beim Kochen ihrer alkoh. Lsg. mit Alkali- u. Erdalkalicarbonaten die entsprechenden Salze. Das Pb-, Cu- u. Ag-Salz (unl.) konnten bisher nicht in reinem Zustande isoliert werden. Die li. Alkali- u. Erdalkalisalze werden durch CO₂ leicht gespalten. Die Ablagerung der Säure in den Fruchtschalen ist hierauf zurückzuführen, denn die als l. Salz in die Schalen gelangte Säure wird durch CO₂ oder Apfelsäure zerlegt u. abgelagert. Vff. mutmaßen, daß die Säure zu den Sterinen in Beziehung steht. — Im Extrakt frischer *Apfelblätter* fanden Vff.: ca. 1% *Phlorizin*, etwas *Phloretin*, ca. 2,5% *Fette*, eine sehr leicht oxydable noch nicht identifizierte Verb. u. ca. 1% *Malolsäure*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 775—77. 1924.) HABERLAND.

Paul Menaul, *Chemische Analyse von Jatropha stimulos*. Die untersuchten Samen der *Jatropha stimulos* bestehen zum größten Teil aus Fett u. Eiweiß. Im Fett befindet sich ein hoher Prozentsatz ungesätt. Verb. Das Eiweiß weist einen hohen Gehalt an Histidin auf. (Journ. Agricult. Research 26. 259—60. 1924. Oklahoma.) TENNENBAUM.

J. Arthur Harris, R. A. Gortner, W. F. Hoffman, J. V. Lawrence und A. T. Valentine, *Osmotischer Druck, spezifische elektrische Leitfähigkeit und Chloridgehalt der Gewebssäfte der Indikatorpflanzen des Toveletals, Utah*. KEARNEY, BRIGGS, SHANTZ, MC LANE u. PIEMEISEL (Journ. Agricult. Research 1. 365 [1914]) hatten durch Bodenanalyse desselben Tales u. Feststellung der in seinen verschiedenen Gebieten wachsenden Pflanzen festgestellt, daß gewisse Beziehungen bestehen zwischen dem Salzgehalt des Bodens u. der Vegetation. Die vorliegenden Unters. bilden eine Ergänzung der eben erwähnten, indem in Anlehnung an die von KEARNEY etc. geschaffene Boden- bzw. Vegetationseinteilung an Pflanzensäften osmot. Druck, Leitfähigkeit u. Chloridgehalt bestimmt wurden. Ergebnisse tabellar. im Original. Es wurde gefunden, daß die physikal.-chem. Eigenschaften des Pflanzensaftes in hohem Grade von der Zus. des Bodens abhängig sind. Das wegen seiner Weiden landwirtschaftlich am meisten in Betracht kommende hochgelegene Gebiet A) (Leitpflanze *Artemisia tridentata*), das sich durch niedrigen Salzgehalt u. gut durchlässigen Boden auszeichnet, trägt Pflanzen, bei denen der durchschnittliche osmot. Druck des Saftes der Blätter (*P*) 22 at betrug; spezif. Leitfähigkeit (*K*) = 0,024 mhv, 2,65 g Cl pro l Saft. Das hier angrenzende durch *Kochia vestita* gekennzeichnete Gebiet B) ist salzreicher, für W. weniger gut durchdringbar hat nur eine dünne für Pflanzenwuchs geeignete Bodenschicht; während des Sommers fehlt genügend Feuchtigkeit zum Wachstum; Kulturpflanzen gedeihen hier am besten, wenn durch Berieselung der zu hohe Salzgehalt herausgewaschen wird. Es wurde bei diesen Pflanzen gefunden: *P* = 27,08, *K* = 0,0390, Cl = 7,53 g pro l. Dringen Pflanzen von A) nach B) ein, so verkrüppeln sie, ihr Saft zeigt hohen osmot. Druck. C) Schattenassoziation, charakterisiert durch *Atriplex confertifolia*: der Boden ist hier ähnlich wie bei B, er enthält viel Kies und trocknet im Sommer stärker aus; durch Berieselung kann Getreide gezogen werden. Die unter n. Bedingungen gedeihenden Pflanzen haben *P* bis zu 150 at, *K* = 0,129 u. enthalten mehr als 100 g Salz pro l Saft. D) Bei der nächsten Formation (*Sarcobatus vermiculatus* u. *Atriplex confertifolia*) sind Bodenfeuchtigkeit u. Salzgehalt höher als bei den vorher genannten; Berieselung u. in einigen Fällen Drainage sind für das Gedeihen von Kulturpflanzen erforderlich; es wurden gefunden: *P* = 30 at, *K* mehr als 0,045 mhv u. 18 g Cl

pro l Saft. E) Die hieran stoßenden Grasflächen haben Feuchtigkeitsgehalt u. hohen, wachselnden Salzgehalt des Bodens. Die physikochem. Konstanten liegen zwischen der vorhergehenden u. der folgenden Formation. F) Die Salzgebiete mit *Alleurofea occidentalis* u. *Salicornia utahensis*, typ. Succulenten, haben den höchsten Salzgehalt u. während des größten Teiles des Jahres viel Feuchtigkeit; im Spätsommer kristallisiert NaCl oft aus dem Boden aus; Pflanzen gedeihen hier nur auf kleinen Hügeln oder an Abflußkanälen von Quellen; der Saft hatte *P* über 40 at, *K* über 0,060 mhv u. einen Chloridgehalt von 17—30 g pro l. (Journ. Agricult. Research 27. 893—924. 1924. U. S. A. Dep. of Agricult.) HABERLAND.

F. M. Wood, *Beiträge zur Untersuchung der chemischen Natur der Cellulosemembran*. Bei mikrochem. Unterss. auf Cellulosebestandteile u. Pektin sollen die Fixierungsmittel Oxydationswrkg. vermeiden, Hydratation aber begünstigen. Das Fixierungsmittel soll eher sauer als alkal. sein, da Alkalien Pektin lösen. Einführung von Metallen ist zu vermeiden, ebenso Behandlung mit A. oder Glycerin. Die Cellulosefarbstoffe sind meist Alkalisalze von Radikalen (?) mit einer oder mehreren Azogruppen, die Pektinfarbstoffe Chloride von Aminofarbstoffen. Nach den tabellar. wiedergegebenen Ergebnissen der Unters. an Wurzel- u. Sproßspitzen von *Helianthus annuus*, *Vicia Faba*, *Hyacinthus* u. *Galtonia* besteht die Cellulosemembran aus *Cellulose*, *Oxycellulose* u. *Hydrocellulose* in je nach Alter u. Art verschiedenen Verhältnissen. (Ann. of botany 38. 273—98; Ber. ges. Physiol. 27. 82. 1924. Ref. WALTER.) SPIEGEL.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

Edith Philip Smith, *Die Wirkung der allgemeinen Anästhetica auf die Atmung der Getreidearten*. I. *Bildung von Kohlendioxyd*. Vf. bestimmt bei Einw. verschiedener Konz. von Ä., Chlf. u. A. auf Weizen, Reis u. Hafer die ausgeschiedenen Mengen CO₂. Die Atmungskurve fiel stets zunächst ab, um nach einiger Zeit plötzlich anzusteigen, dann wieder steil abzufallen. Erholung trat bei Chlf. nur nach kurzer Einw. (15 Min.) ein, bei Ä. noch nach 6 Stdn. Chlf. scheint in festere Bindung mit den Zellelementen zu treten. Die Permeabilität der Zellen wird durch die Anästhetica anfangs herabgesetzt, dann rasch gesteigert. Vielleicht ist die Form der Atmungskurve dadurch zu deuten. (Ann. of botany 38. 261—72; Ber. ges. Physiol. 27. 79—80. 1924. Ref. WALTER.) SPIEGEL.

F. W. Mc Ginnis und G. S. Taylor, *Die Wirkung der Atmung auf dem Proteinprozentgehalt von Weizen, Hafer und Gerste*. Die Ansicht, daß bei Getreidekörnern die Änderung des %-Gehalts an Protein bestimmt wird durch den Verlust an Kohlenhydraten, der im Laufe der Reifungsperiode durch Atmung eintritt, läßt sich nach den Verss. der Vf., bei denen genannte Getreidearten in verschiedenen Gebieten kultiviert wurden, nicht aufrecht erhalten. Es wurde in allen Fällen eine größere N-Abnahme festgestellt, als Vf. aus der Menge veratmeter Kohlenhydrate berechnet hatten, woraus zu schließen ist, daß auch andere Faktoren noch für die Änderung maßgebend sein müssen. (Journ. Agricult. Research 24. 1041—48. 1923. Univ. of Minnesota.) HABERLAND.

F. Picard, *Beitrag zur Untersuchung der physiologischen Rolle der Tannine. Ihre Bedeutung bei der Reifung der Weinreben*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 480; C. 1924. II. 2171.) Die Unters. des Holzes, des Bastes, des Marks, sowie die Best. der Trockensubstanz, der Stärke u. Tannine, u. des Quotienten Stärke: Tannin in Weinreben, die sich in verschiedenem Reifestadium befanden, führt Vf. zu folgenden Schlüssen: die Rebe ist um so reifer, je größer ihr Durchmesser ist; je größer das Mark, desto weniger reif die Rebe; Holz, Bast u. Rinde sind bei gut gereiften Reben besser als bei schlecht gereiften ausgebildet; mit zunehmender Reife steigt der Gehalt an Trockensubstanz, ihre Best. ist jedoch prakt. ohne großen

Wert; bei gut gereiften Reben ist der Stärkegehalt höher als bei schlecht gereiften; die Menge der Tannine scheint in keiner Beziehung zum Reifungsgrad zu stehen. Ans der im Original veröffentlichten Tabelle ist ersichtlich, daß der Quotient Stärke: Tannin für die mittelreifen Reben am größten ist; es müßten hiernach falls die Tannine Exkretionsprodd. der Rebe sind, die nicht weiter verarbeitet werden, diese Reben als die reifsten angesehen werden, was mit den tatsächlichen Verhältnissen jedoch nicht vereinbar ist; dieser Wert ist daher auch ohne Bedeutung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 778—80. 1924.) HABERLAND.

H. Lagatu und L. Maume, *Bemerkenswert regelmäßige Entwicklung gewisser physiologischer Beziehungen (Kalk, Magnesia, Kali) in den Blättern der gut ernährten Weinrebe*. Vff. bestimmen in den Blättern gut ernährter Weinreben den Ca-, Mg- u. K-Gehalt in der Zeit von Mai bis September in Abständen von je einem Monat. Berechnet auf Trockensubstanz steigt CaO von 1,90 auf 7,00%, MgO von 0,19 auf 0,69%, K₂O sinkt von 2,32 auf 1,43%. Durch rechner. Methoden, bzgl. deren Einzelheiten auf das Original verwiesen werden muß, leiten Vff. Beziehungen zwischen der Zeit u. dem Mineralstoffgehalt der Blätter ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 782—85. 1924.) ZANDER.

Karl Boresch, *Zur Frage der Ersetzbarkeit des Eisens bei der Chlorose*. (Vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 38. 286; C. 1921. I. 458.) Chlorot. Rasen der Spaltalge *Phormidium Retzii* (Ag.) Gom. var. *nigro-violacea* Wille, die statt der sepiabraunen u. Farbe rotbraune Färbung zeigten, wurden mit a) Cr₂(SO₄)₃, b) MnSO₄, c) CoCl₂, d) Co(NO₃)₃- u. e) NiSO₄-Lsg. versetzt, so daß die Fl. 0,001 Mol. enthielt. Die a- u. b-haltigen Kulturen hatten schon nach wenigen Tagen dieselbe Farbe angenommen, die auch durch Zugabe von Fe-Salzen erhalten wurde, während die mit c-e versetzten Lsgg. zum größten Teile abgestorbene Kulturen zeigten. Weitere Verss., bei denen chlorot. Kulturen mit a) oder b) u. KNO₃ versetzt worden waren, zeigten ebenfalls Neubildung des Farbstoffs. In Rasen, die mit Zusatz von a), b) u. ohne diese 5 Monate lang kultiviert wurden, verhielten sich die Phykochromoproteide im wss. Extrakt wie 14,6:3,1 u. der Gehalt an Chlorophyll wie 18,9:12,0:6,3; es hat also eine Neubildung des Farbstoffs stattgefunden. Außer Cr- u. Mn-Salz zeigte nur *Uranylacetat* noch eine (jedoch unvollständige) Farbstoffregeneration. CuSO₄, auch in höchster Verd., erwies sich als stark giftig. Die Funktionen, die Fe beim Wachstum der Alge zu erfüllen hat, werden von Mn- u. Cr-Salzen nicht übernommen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 42. 284—90. 1924. Tetschen-Liebwerd [Prag].) HABERLAND.

Marcel Mirande, *Über die Zustände des Liliosterins im Verlaufe des Lebens der Zwiebelschalen der weißen Lilien*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 176. 769; C. 1923. III. 1091.) Zwiebelschalen, die von der Knolle abgelöst werden, bilden an der Wundfläche auf Kosten der Reservestoffe neue Knospen; mit Ausnahme der Epidermiszellen werden die Schalen allmählich entleert. Die Epidermiszellen sind vollständig mit *Liliosterin* erfüllt. Am Anfange findet man noch Zellen mit Sterinoplasten, der Zentralkörper hierin ist teilweise amorph, teilweise zeigt er mikrokristalline Struktur; bisweilen nimmt der Sterinoplast auch fadenartige Form an u. in der Mitte liegt eine amorphe M. Alle Konkretionen des Liliosterins zeigen capillare Struktur. Zwiebelschalen, die sich im Laufe der Entw. n. von den Knollen ablösen, zeigen dieselben Erscheinungen. Durch Einw. von Kälte werden die Sterinoplasten häufig in strahlige Krystallaggregate umgewandelt (Abb. im Original). Die stearinhaltige Epidermis gibt mit H₂SO₄ + Acetanhydrid karminrote Färbung (Liebermannsche Rk.); die Konkretionen behalten unter dem Einfluß des Reagens ihre Form einige Zeit bei, bevor sie gel. werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 638—41. 1924.) HABERLAND.

J. F. Breazeale, *Die Absorption von Kohlenstoff durch Pflanzenwurzeln*. Vf. untersucht die Absorbierbarkeit von verschiedenen Salzen durch Weizensämlinge aus Nährslgg. Bei Anwesenheit von NaNO_3 , NH_4NO_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 oder K_2CO_3 wurden in der Asche der Sämlinge Carbonate nachgewiesen. Daß die selektive Absorption in Pflanzen stark entwickelt ist, konnte an verschiedenen Beispielen gezeigt werden. Eine rapide Absorption von K^+ aus einer neutralen Lsg. (KCl) würde die Nährslg. sauer u. das Pflanzengewebe bas. machen infolge eines Überschusses der Ionenladung. Der Ausgleich wird hier erzielt durch Aufnahme von CO_3^{--} aus der Lsg. Ist dagegen ein saures Radikal absorbiert worden, (NO_3^- aus einer NaNO_3 -Lsg.) so wird durch Ausscheidung von CO_2 das Ionengleichgewicht wieder hergestellt unter B. von Na_2CO_3 resp. NaHCO_3 in der Lsg. Durch gleichzeitige Anwesenheit verschiedener Salze in der Nährslg. wird ihre Absorbierbarkeit stark beeinflusst. So wird die Aufnahme von K^+ aus KCl -Lsg. bei Zugabe von NaNO_3 verdoppelt. Die Absorption von bas. Radikalen, wie K^+ scheint von der Aufnahme des sauren Radikals stark abzuhängen. — Im Anschluß daran wird auf die sauren bzw. bas. Eigenschaften verschiedener Nährböden eingegangen u. die wichtige Rolle der darin enthaltenen CO_2 diskutiert. Die Absorption von CO_3^{--} sowie die Ausscheidung von CO_2 vollzieht sich mit els der Pflanzenwurzel, wobei das absorbierte CO_3^{--} nicht zum Aufbau organ. Bestandteile in der Pflanze verwendet wird, sondern, ebenso wie das ausgeschiedene CO_2 als Regulator, im Sinne der Erhaltung von Gleichgewicht im Pflanzengewebe dient. Die Absorption eines jeden Bestandteils aus den Nährsalzen hängt wahrscheinlich ab von dem Gleichgewicht zwischen dem Pflanzensaft u. der Nährslg., wobei dasselbe für jede Pflanze ein anderes sein kann. Es besteht eine weitgehende Analogie zwischen dem Phänomen der Absorption von CO_3^{--} , bzw. Ausscheidung von CO_2 in der Tier- u. Pflanzenphysiologie. (Journ. Agricul. Research 26. 303—11. 1924.) TENNENBAUM.

C. B. Lipman und **J. K. Taylor**, *Haben grüne Pflanzen die Kraft, elementaren Stickstoff aus der Atmosphäre zu fixieren?* Es wurden in Nährslgg., die KH_2PO_4 , MgSO_4 u. keine oder wechselnde Mengen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ als N-Quelle enthielten, im Gewächshause oder in freier Luft, zur Kontrolle ferner unter Glasglocken, denen Luft frei von N-Verbb. zugeführt wurde, Weizen-, Gerste-, Erbsen-, Bromus- u. Kiefernpflanzen gezogen u. nach bestimmten Zeiten die gebildete Trockensubstanz analysiert u. N-Zunahme bestimmt. Es ergab sich, daß alle genannten Pflanzen, mit Ausnahme der Erbsenkulturen, selbst bei Nichtzugabe von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ einen Stickstoffgewinn aufwiesen. Diese Zunahme ist nur darauf zurückzuführen, daß die untersuchten Pflanzen die Fähigkeit besitzen, atmosphär. N zu assimilieren. In ausführlichen Darlegungen begegnen Vf. dem Einwande, daß die N-Zunahme auf Mitwirkung von an den Wurzeln sitzenden Bakterien in den nicht sterilisierten Kulturen zurückgeführt werden könnte. Hauptsächlich ist hieraus zu erwähnen, daß die Kulturfl. für eine Entw. von Bakterien, wie besondere Verss. gezeigt haben, durchaus ungeeignet sind. Die wenigen Bakterienarten, die tatsächlich an den Wurzeln gefunden worden sind, haben keine Ähnlichkeit mit Stickstoffsammlern. Würden Bakterien für die N-Assimilation verantwortlich zu machen sein, so müßten gerade die Erbsenkulturen bedeutenden N-Zuwachs zeigen, was nicht der Fall war. Pflanzen, denen übermäßig $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zugeführt wurde, müßten dann gleichfalls reichlich N_2 assimilieren, es zeigte sich jedoch, daß solche Kulturen nicht gediehen. (Journ. Franklin Inst. 198. 475—506. 1924. Univ. of Cal.) HABERLAND.

E. Sidney Semmens, *Polarisiertes Licht und Stärkegehalt von Pflanzen*. Es ist Vf. gelungen festzustellen, daß auch bei lebenden Pflanzen der Stärkegehalt bei Bestrahlung mit künstlichem polarisiertem Licht abnimmt. Im Sonnenlicht nimmt er zu, im Dunkeln bleibt er unverändert. (Nature 114. 719. 1924. London, Bedford Coll.) BEHRLE.

Ralph B. Mellon, W. S. Hastings und C. Anastasia, *Über die Natur des „Kohäsionsfaktors“ bei spontaner Bakterienagglutination unter besonderer Berücksichtigung der interfacialen Oberflächenspannung.* Es ist wahrscheinlich, daß die hohe Kohäsionskraft gewisser Bakterien, die größtenteils ihre spontane Agglutinierbarkeit verursacht, durch Substanzen vermindert werden kann, die offenbar die Oberflächenspannung an der Scheidewand zwischen Organismus u. Medium herabsetzen. Der in diesem Sinne wirkende, zugleich emulgierende Einfluß des Na-Oleats, erklärlich durch die offenbar lipoide Natur der Zellwand bei den untersuchten Bakterienstämmen wird in diesem Zusammenhange erörtert. Auch andere Salze, besonders anorgan. Elektrolyte, wirken emulgierend, aber erst bei höherer Konz., anscheinend unter selektiver Adsorption. Der Mechanismus ihrer Wrkg. auf Stabilisierung der Suspensionen dürfte mit Umkehrungen der Oberflächenspannungen in dem Eiweiß-Lipoid-Salzsystem innerhalb der Zellwand selbst verknüpft sein; dafür spricht der Antagonismus zwischen Na^+ , Ca^{++} u. Mg^{++} . Mutationserscheinungen, die bei den reinen Ausgangsstämmen auftreten, erzeugen physikal.-chem. Veränderungen in der Zellwand, die mit der Erscheinung des Ionenantagonismus in einfachen Emulsionen von Öl u. W. in Beziehung gebracht werden können. Wenn Suspensionen, die bei hoher Salzkonz. hergestellt waren, verd. werden, bleiben sie stabil, auch wenn die Endkonz. an Salz so ist, daß der Organismus bei Verwendung direkten Abstrichs agglutiniert werden würde. (Journ. Immunology 9. 365—81. 1924. Rochester [N. Y.], HIGHLAND Hosp.) SPIEGEL.

George E. Holm und J. M. Sherman, *Salzwirkungen im bakteriellen Wachstum.* IV. *Die physikalische Natur des Bakterienwachstums in verschiedenen Konzentrationen von Neutralsalzen.* (III. vgl. SHERMAN, HOLM u. ALBUS, Journ. of bacteriol. 7. 583; C. 1923. III. 942.) Wachstumsformen, wie Hautbildung, diffuse Trübung, Bodensatz, hängen von den physikal. Eigenschaften des Mediums ab. Salze, die in geringen Gaben das Wachstum fördern, erhöhen die Permeabilität der Bakterienzellen, so daß sie größer u. reicher an W. werden, dadurch auch in Suspensionen stabiler erscheinen. Die Salzwrg. ist daher keine rein physikal., sondern eine biol. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 311—15. Washington, U.S. Dep. of agric. Ber. ges. Physiol. 27. 204—5. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

James Walter McLeod und John Gordon, *Die Erzeugung organischer Schwefelverbindungen in Bakterienkulturen mit besonderer Berücksichtigung des Glutathions.* Die Nitroprussidrk. auf Glutathion (vgl. HOPKINS, Journ. Biol. Chem. 15. 286; C. 1921. III. 485) wurde deutlich erhalten in 24—48 Stdn. alten Bouillonkulturen von allen untersuchten Anaerobiern, ferner von *B. paratyphosus B* u. seinen meisten Verwandten, *Cholera vibrio*, *Typhus bacillus*, *B. pyocyaneus*, sowie einigen Stämmen von *Coli-* u. *Proteus bacillen*, nicht aber in solchen von verschiedenen pathogenen Kokken, *B. influenzae*, *B. Morax-Axenfeld*, *B. paratyphosus A* u. *Dysenterie bacillen*. Soweit die Rk. bei fakultativ anaeroben Bakterien auftritt, ist sie weit stärker, wenn die Züchtung anaerob erfolgte, als bei aerob. Verschiedene Beobachtungen führten zu der Ansicht, daß das Auftreten der Rk. mit der Red. eines im Nährboden vorhandenen Prod. zusammenhänge. Sie trat nicht ein, wenn das angenommene Oxydationsprod. des Glutathions im Nährboden zuvor durch Erhitzen mit H_2O_2 -Lsg. zerstört wurde, trat dagegen in der Nährbrühe selbst nach längerer Red. mit dem Hg-Al-Paar auf. Die Bakterien erzeugen daher das Glutathion oder ähnliche, mit Nitroprussidnatrium reagierende Substanzen nicht, sondern reduzieren nur sein Oxydationsprod. Soweit sie dazu imstande sind, nutzen sie den Vorgang wahrscheinlich bei anaerobem Wachstum zur Beschleunigung der für ihren Stoffwechsel erforderlichen Oxydationen aus. (Biochemical Journ. 18. 937—40. 1924. Leeds, Univ.) SPIEGEL.

A. Passow, *Untersuchungen über die Lichtwirkung und die photodynamische Wirkung auf Bakterien als Grundlage zur Lichttherapie bacillärer Augenerkrankungen*. II. Über die photodynamische Wirkung auf Bakterien. Vf. führte eigene Verss. an Staphylokokken mit verschiedenen Farbstoffen aus. Eine Anzahl dieser (Farbstoffe der Fluorescingruppe außer Fluorescein u. Uranin, ferner Alizarinblau, Säurefuchsin, Toluolenrot, Indigokarmin) färbten gut ohne Giftwrkg. Bakterien können also Farbstoffe ohne Schädigung absorbieren, die Absorption ist aber Vorbedingung für Zustandekommen einer Giftwrkg. Zu gut färbenden, dabei giftigen Farbstoffen gehören hauptsächlich cycl. Indaminfarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe usw. Für photodynam. Wrkg. ist gleichfalls Eindringen des Farbstoffes in die Zelle erforderlich. Solche Wrkg. hatten die untersuchten Fluoresceinfarbstoffe, Alizarinblau u. Säurefuchsin. Am besten sensibilisierend auf die Staphylokokken wirkte Rose bengale, dann Phloxin, Dijodfluorescein, Eosin u. Erythrosin. Die Wrkg. des Rose bengale findet sich im Spektrum vom Gelb bis ins Ultraviolett. Gesetzmäßige Beziehungen zwischen Fluorescenz u. photodynam. Wirksamkeit konnten nicht festgestellt werden. Diese scheint keine reine Absorptionserscheinung zu sein. Sie tritt bei den verschiedenen Farbstoffen teils ebenso schnell, teils schneller ein als reine Lichtwrkg. im Ultraviolett. Kohlenbogenlicht ist geeigneter als Quarzlicht, um in kurzer Zeit baktericide Wrkg. zu erreichen. (Arch. f. Augenheilk. 94. 1—26. München, Univ; Ber. ges. Physiol. 27. 210—11. 1924. Ref. MEESMANN.) SPIEGEL.

Evelyn Ashley Cooper und George Eric Forstner, *Untersuchungen über selektive baktericide Wirkung*. Chem. Keimtötungsmittel, die auf die Bestandteile des Protoplasmas einwirken (Nitrosoverbb., Chinon, Aldehyde, Schwermetallsalze, $NH_2OH \cdot HCl$) wirken stärker auf *B. coli* als auf *B. pyocyaneus*, nur CH_2O auf beide gleich stark. Dagegen wirken Mittel des physikal.-chem. Typus (aliph. Alkohole, Benzylalkohol, Phenol, Chlorphenole, Chinol, Toluchinol) umgekehrt stärker auf *Pyocyaneus* (besonders Chinol etwa 4 mal so stark) als auf *Coli*. Entsprechend dem Verh. gegen die 2. Gruppe ist dasjenige beim Erhitzen. (Biochemical Journ. 18. 941—47. 1924. Birmingham, Univ.) SPIEGEL.

R. Pons, *Wirkung von 914 in vitro auf Spirochätenkulturen*. Die bisherigen Unterss., die nur auf ca. 10 Stdn. ausgedehnt werden konnten, haben eine direkte Einw. des Mittels 914 wie auch mancher anderen vermissen lassen. Durch den Besitz einer in Blut züchtbaren Spirochäte (*Sp. sinensis*) war Vf. in der Lage, die Unterss. auf längere Zeit auszudehnen u. stellte nun eine spirocide Wrkg. jenes Präparates fest, die erst nach einer „negativen Phase“ eintritt, dann aber noch in Verdünnungen von ca. 1 : 200 000 zu erkennen ist. (C. r. soc. de biologie 91. 938—39. 1924. Saigon, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

R. Pons, *Wirkung des Blutes, des Harnes und der Organe eines mit Neosalvarsan behandelten Kaninchens auf Spirochätenkulturen in vitro*. Bei der verlängerten Einw. (vgl. vorst. Ref.) ließ sich spirocide Wrkg. auch an Gesamtblut, Serum, Niere u. Harn des Neosalvarsantieres nachweisen. (C. r. soc. de biologie 91. 941—42. 1924. Saigon, Inst. PASTEUR.) SPIEGEL.

Oswald H. Robertson und Richard H. P. Sia, *Studien über Wachstumshemmung von Pneumokokken*. III. Der Einfluß spezifischen Antipneumokokkenserums auf die wachstumshindernde und baktericide Wirkung normaler Serum-Leukocytenmischungen. (I. vgl. Journ. Exp. Med. 39. 199; C. 1924. I. 2161; II. vgl. Journ. Exp. Med. 39. 219 [1923]). Das Gemisch von Serum u. Leukocyten des Kaninchens, das für sich das Wachstum von Pneumokokken nicht zu hemmen vermag, erwirbt die Fähigkeit hierzu u. diejenige zur Abtötung der Kokken durch verhältnismäßig geringe Zusätze von Immuserum. Die Intensität dieser Wrkg. steht im Verhältnis zur Konz. des Immuserums, die Zahl der getöteten Keime hängt ferner unter gleichen Umständen innerhalb gewisser Grenzen von der Zahl der anwesenden

Leukozyten ab. Die Wirksamkeit verschiedener Immunsereen bei dieser Probe steht im gleichen Verhältnis wie ihre Schutzwirkg. für Mäuse. (Journ. Exp. Med. 40. 467—85. 1924. Peking [China], Peking Union Med. Coll.) SPIEGEL.

Oswald H. Robertson, Shutai T. Woo und Sheo Nan Cheer, *Studien über Wachstumshemmung von Pneumokokken. IV. Ein vereinfachter Rührer für Prüfungen von Wachstumshemmung mit Serumleukozytenmischungen und gewisse Abänderungen in der Prüfungstechnik.* (III. vgl. vorst. Ref.) (Journ. Exp. Med. 40. 487—91. 1924. Peking [China], Peking Union Med. Coll.) SPIEGEL.

David Ellis, *Eine Untersuchung über die Struktur und die Lebensgeschichte der Schwefelbakterien.* (I.) Eingehende Unters. des Baues von *Beggiatoa alba*. Neu ist die Feststellung einer äußeren, von der Zellmembran verschiedenen Deckschicht, die durch Verschmelzen des äußeren Teiles der Zellmembran entsteht, anfangs schleimig, dann erhärtend u. sich vom Organismus abhebend, u. die Feststellung, daß außer der n. Vermehrung durch Spaltung auch eine solche durch Endosporen statifinden kann. Die Erscheinung der Autolyse, wobei von der oben erwähnten Deckschicht Abgrenzungen zwischen den einzelnen Segmenten gebildet werden, dürfte nicht durch Wirkg. eines Enzyms, sondern durch osmot. Vorgänge bedingt sein. (Proc. Roy. Soc. Edinburgh 44. 153—67. 1924. Glasgow, Royal Techn. Coll.) SP.

Eg. Tierphysiologie.

Mentz von Krogh, *Über Sexualhormone.* Vf. erhielt nach nicht angegebenem Verf. aus Hodenextrakt ein konz. *Sexualhormon* in Form einer wasserklaren, 10% Glycerin u. 0,5% Phenol enthaltenden Fl. (1 ccm = 0,1 g frischer Hodensubstanz), die ganz schwache Eiweißrk. gibt. Einspritzungen derselben erzeugten beim Gesunden gesteigerte Euphorie mit behaglichem Gefühl der Haut, bei fieberhafter Erkältung zunächst nur Verstärkung des Krankheitsgefühls, bei Greisen einen unbehaglichen nervösen Reizzustand, manchmal auch hartnäckigen trockenen Husten, zuweilen Fieber. In Wirkg. auf Männer u. Frauen bestand im allgemeinen kein Unterschied, bei letzteren zuweilen frühere u. stärkere Menstruation. Sehr günstige Wirkg. bei Dysmenorrhöe u. in einem Falle von Hyperemesis. Der Blutdruck wurde, außer bei ganz jungen Menschen, um 15—25 mm Hg erniedrigt. Starke Vermehrung des Appetits, besserer Schlaf, Regelung der Verdauung werden ferner dem Präparat zugeschrieben. Auch soll es bei leichten fieberlosen Fällen von Tuberkulose günstig wirken. (Norsk magaz. f. laegeridenskaben 85. 1—28; Ber. ges. Physiol. 27. 176—77. 1924. Ref. SAENGER.) SPIEGEL.

Vincent Coates und Percy Charles Raiment, *Der Calciumgehalt des Blutserums bei Füllen von Gicht.* Best. des Ca im Blutserum nach dem Verf. von KRAMER u. TISDALL (Journ. Biol. Chem. 47. 475; C. 1921. IV. 895) ergab in Gichtfällen recht beträchtliche Erhöhung, zwischen 16 u. 24 mg in 100 ccm. (Biochemical Journ. 18. 921—24. 1924. Oxford, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

W. W. Herrick, *Die gegenseitige Beziehung der Chloride und der Glucose im Blute.* Nach Einnahme von 100 g Glucose per os fiel nahezu konstant die Kurve der NaCl-Konz. mit dem Anstieg des Blutzuckers, mit dessen Rückkehr zur Norm auch wieder zu n. Werten ansteigend. Verdünnung des Blutes findet nach Ausweis der Blutkörperchenzahlen nicht statt. Es dürfte sich um einen osmot. Ausgleich handeln. (Journ. of laborat. and clin. med. 9. 458—62; Ber. ges. Physiol. 27. 143. 1924. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

Shigemi Nakahayashi und J. Abelin, *Über die Veränderungen des Blutzuckers.* I. Früher wurde bei Stoffwechselverss. beobachtet, daß ein Glykogenschwund aus der Leber u. eine Hyperglykämie nicht immer von erhöhter Kohlenhydratverbrennung begleitet sind (vgl. ABELIN, Biochem. Ztschr. 129. 1; C. 1922. III. 74.) Es wurde jetzt geprüft, ob die nicht vermehrte Zuckerverbrennung auf

einer Änderung der Natur des Blutzuckers beruhen könnte. Die Angabe von WINTER u. SMITH (Journ. of Physiol. 57. 100; C. 1923. I. 709) über die Zunahme des Polarisationswertes des Blutzuckers mit der Zeit wurde bestätigt; die Ursache dieser Erscheinung ist aber noch nicht geklärt. Zufuhr von Schilddrüsenstoffen ändert nicht das Verh. des Blutzuckers; auch hier nimmt der Polarisationswert mit der Zeit zu, nach Adrenalininjektion aber beim Stehen ab. (Biochem. Ztschr. 147. 544—56. 1924. Bern, Univ.) WOLFF.

Enrico Sereni, *Die Fermente des Blutes bei der Ermüdung*. Nach akuter Ermüdung waren bei Mensch u. Meerschweinchen das amylolyt., glykolyt., katalat. u. proteolyt. Vermögen des Blutes vermehrt, das lipolyt. vermindert. Über einige Tage fortgesetzte Ermüdung führte zu stärkerer Abnahme des lipolyt. u. katalyt., verstärkter Zunahme des amylolyt. u. glykolyt. Vermögens. Aderlässe waren ohne Einfluß oder verminderten die Fermentwrkg. (Arch. di fisiol. 21. 501—19. 1923. Milano, Ist. clin. di perfezion.; Ber. ges. Physiol. 27. 137. 1924. Ref. SCHIFF.) SP.

Junichi Murakami und Takashi Yamaguchi, *Der Gehalt des Blutes an Fibrinogen und Fibrinferment bei inneren Krankheiten. Seine Beziehung zur Senkungsgeschwindigkeit der roten Blutkörperchen, zum Gehalt des Blutes an Calcium und der Gerinnungszeit des Blutes*. Bei 20 gesunden Menschen wurde Fibrinogen (I) zu 62,5—125 Einheiten, im allgemeinen bei Frauen mehr als bei Männern, Fibrinferment (II) zu 8—125 Einheiten, im allgemeinen bei Frauen weniger, gefunden. Bei *Dysenterie* u. *Euteritis* keine Abweichungen, bei *Typhus* I bis 250, II von 4 Einheiten an, bei *Icterus* für beide kleine Werte, bei *Pleuritis* u. *Lungentuberkulose* in schweren Fällen hohe für I, niedrige für II. Bei schneller Senkung der Blutkörperchen findet sich wenig Ca u. umgekehrt, im ersten Falle viel I u. wenig II, doch sind zwischen Ca, I u. II im Serum keine quantitativen Beziehungen festzustellen. Die Gerinnungszeit geht parallel mit II, nicht mit I, ohne Beziehung zum Ca-Gehalt. Sie ist bei *Pleuritis* u. *Lungentuberkulose* im allgemeinen verlängert; bei ihrer Verlängerung ist die Senkungsgeschwindigkeit der Blutkörperchen stets stark beschleunigt. (Ann. de méd. 15. 297—314; Ber. ges. Physiol. 27. 135—36. 1924. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

A. C. Marie, *Untersuchungen über die Cholesterinämie*. II. (I. vgl. Ann. Inst. Pasteur 37. 921; C. 1924. I. 1051.) Bei Pferden, die vor der Immunisierung keinen erhöhten Cholesteringehalt des Blutes zeigten, kann ein solcher mehr oder weniger deutlich im Verlaufe der Immunisierung gegen Diphtherie auftreten. Damit ist im allgemeinen eine schwache Ausbeute an antitox. Einheiten verknüpft. Verss. an Kaninchen zeigten, daß man den Cholesteringehalt ihres Blutes durch intravenöse Einspritzungen von Cholesterin, besonders in ölicher Lsg erhöhen kann u. daß dann im Serum besondere Eigenschaften, namentlich schwaches Agglutinationsvermögen auftreten. (Ann. Inst. Pasteur 38. 945—51. 1924.) SPIEGEL.

N. A. Ssokolow, *Über Cholesterinämie beim Skorbut*. Bei Skorbutkranken ist der Cholesteringehalt des Blutes vermindert, anscheinend im Verhältnis zur Schwere der Erkrankung, während der Genesung kehrt er zur Norm zurück. (Dtsch. Arch. f. klin. med. 145. 236—39. 1924. Leningrad, Militärmed. Akad.) SPIEGEL.

Eléonore Reicher, *Untersuchungen über die Wirkung des Adrenalins auf Blutkonzentration und Leukocytenformel*. Die Trockensubstanz des Blutes war meist vermehrt, häufiger bei jungen als bei alten Personen; auch die Leukocyten zeigten meist Vermehrung, unabhängig von Alter u. Geschlecht, Lymphocyten regelmäßiger u. stärker als neutrophile. Der Puls zeigte bei Alten häufiger als bei Jungen Beschleunigung, bei jenen aber stärkere. Diese verschiedenen Änderungen können unabhängig voneinander auftreten. Die erhöhte Blutkonz. dürfte durch erhöhten Stoffwechsel bedingt sein. (C. r. soc. de biologie 91. 977—78. 1924. Warschau, Univ.) SP.

G. Di Macco, *Untersuchungen über einige physikalisch-chemische Eigenschaften des Blutserums in der experimentellen Acidose. (Elektrische Leitfähigkeit, Oberflächenspannung, Wasserstoffionenkonzentration.* Die Acidose wurde durch intravenöse Injektionen sublethaler Mengen von Na-Butyrat u. Na-Isobutyrat in wss. Lsg. bewirkt. Die elektr. Leitfähigkeit des Plasmas war erhöht, am stärksten gleich nach der Injektion, aber weniger als bei Zusatz der Salze zum Blute in vitro. Die Oberflächenspannung zeigte sich vorübergehend erniedrigt, die [H⁺] unverändert. (Ann. di clin. med. e di med. sperim. 13. 260—70. 1923. Palermo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 138—39. Ref. SCHMITZ.)

SPIEGEL.

Harry Plotz und M. Schoen, *Einige Beobachtungen über die Veränderungen der Reaktion der Sera.* (Ann. Inst. Pasteur 38. 923—36. 1924. — C. 1924. II. 691.) Sp.

R. Ottenberg und F. Stenbuck, *Untersuchungen über die Reinigung von Antikörpern.* II. (I. vgl. OTTENBERG, Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 14; C. 1924. II. 518.) Ausführung des schon beschriebenen Verf. unter Verwendung von Cu lieferte schließlich nach wiederholter Umfällung ein Präparat, das alle Agglutinine quantitativ enthält, frei von Cu, ohne Eiweißr., nur noch Spuren N enthaltend, wahrscheinlich als ein Kohlenhydrat zu betrachten. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 303—7. New York, Mount Sinai Hosp.; Ber. ges. Physiol. 27. 215. 1924. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

Andrea Scarpellini, „Natürlich“ cholesterinisierte Antigene. Um von vornherein cholesterinfreie Extrakte für die Luesdiagnose zu gewinnen, erzeugt Vf. bei den Tieren, deren Organe verwendet werden sollen, künstlichen Ikterus u. zugleich (durch P oder As) fettige Degeneration. (Biochim. e terap. sperim. 11. 115—23. Padova, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 215. 1924. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

Clyde Brooks, George T. Pack und Henry Goode, *Weitere Untersuchungen über die physiologische Wirkung nichtspezifischer Antigene aus aufgespaltenen Hämoproteinen.* Aus dem Gemisch der Verdauung von Rinderblutfibrin mit Pepsin-HCl wurde durch Fraktionierung mit (NH₄)₂SO₄ eine Substanz gewonnen, die nicht mehr anaphylaktisierend wirkt, nach Injektion keine Leukopenie, sondern sofort Leukocytose u. klin. keinerlei Reizerscheinungen auslöst. Sie soll therapeut. namentlich bei Arthritiden wirksam sein. Sie wirkt als unspezif. immunisierender Antikörper. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 321—26. Alabama, Univ. Ber. ges. Physiol. 27. 214. 1924. Ref. SELIGMANN.)

SPIEGEL.

I. L. Kritchevsky und O. G. Birger, *Ein Beitrag zu den Cellular- und Humoraltheorien der Anaphylaxie und ähnlicher Prozesse.* An „Salzfröschen“ wird gezeigt, daß Shocksymptome mit tödlichem Ausgange auch bei vollständigem Fehlen des Blutes durch Stoffe, welche den Dispersionsgrad ändern (Warmblüterserum, Pflanzensaft, Salvarsan), ausgelöst werden. In diesem Falle muß sich der Shock durch „Metaballoidispersion“ im Zellgebiet entwickeln, die Änderung des Dispersionsgrades an den Kolloiden des Zellprotoplasmas vor sich gehen. Die Erscheinungen sind dieselben, wenn die Gefäße des Frosches mit Blut gefüllt sind, aber die Lebensdauer ist in diesem Falle länger, meist erheblich länger. Das Blut schützt also durch seine Kolloide das Zellplasma vor zu schneller Einw. der Gifte. Obwohl also die Cellulartheorie durch diese Verss. eine feste Stütze gewinnt, ist doch auch der Humoraltheorie unter gewöhnlichen Verhältnissen eine Berechtigung zuerkennen. Die eklekt. Auffassung ist allein befriedigend. (Journ. Immunology 9. 339—63. 1924. Moskau, Staatl. Medizinschule.)

SPIEGEL.

S. J. Thannhauser und G. Tischhauser, *Zur Theorie und Therapie des Diabetes mellitus und der Azidosis.* (Münch. med. Wchschr. 71. 1419—22. 1924. München, Univ.)

FRANK.

Helmuth Reinwein, *Über basische Bestandteile im Harn bei fortgeschrittener Lungentuberkulose.* Als geeignetes Verf. erwies sich das von KUTSCHER. Bei Ver-

arbeitung von 100 l Harn von Lungentuberkulösen mit stark positiver Diazork. wurde im Filtrat der Histidinsilberfraktion *Methylguanidin* mit Sicherheit identifiziert. Bei Aufarbeitung der Lysinfraktion durch Fällung mit Phosphorwolframsäure, Zerlegung des Nd. mit Na_2CO_3 , Beseitigung des im Sirup durch alkoh. Pikrinsäurels. entstandenen Nd., Entfernung von A., Pikrinsäure u. H_2SO_4 aus dem Rückstande wurde nach Neutralisieren der stark eingeeengten Carbonatls. mit HCl u. Zusatz von 30%ig. alkoh. PtCl_4 -Lsg. ein Nd. erhalten, von dem ein Teil sich in W. leicht löste. Dieser Teil wurde mit H_2S zerlegt, dann mit CdCl_2 gefällt. Nach weiterer Reinigung über Chlorid u. Pt-Salz wurde schließlich das kristallisierte Au-Salz einer Base $\text{C}_{15}\text{H}_{37}\text{O}_1\text{N}_3$ erhalten, die *Julin* genannt wird. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 144. 37—44. Würzburg, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 165. 1924. Ref. STRAUSS.) SPIEGEL.

Henry Cohen, *Der Gehalt der Cerebrospinalflüssigkeit an anorganischem Phosphor*. Anorgan. P fand sich in 100 ccm Liquor von Normalen zu 1,5—1,9, im Mittel 1,64 mg, bei Encephalitis lethargica 1,62, Encephalitis chronica 1,97, Meningitis tuberculosa 2,54, Meningitis meningococc. 2,0—3,3, Meningitis syphilit. 2,47, Influenza 1,83, allgemeiner Paralyse 1,9, Tabes 1,86, multipler Sklerose 1,79, Epilepsie 1,74, Hemiplegie 1,74, Hirntumor 1,81, Apoplexie 1,61, spast. Paraplegie 2,07 mg. Nach dem Tode nehmen die Werte sehr schnell zu. Konstante Beziehung zwischen P-Gehalt des Plasmas u. dem des Liquors besteht bei Normalen nicht, auch Alter des Kranken, Wiederholung der Lumbalpunktionen, Zahl der im Liquor vorhandenen Zellen u. Bakterien u. Nähe des Todes bedingen keine ausgesprochenen Änderungen. Die in ra vitam beobachteten Erhöhungen dürften hauptsächlich auf Änderungen der Permeabilität im erkrankten Plexus chorioideus beruhen. (Quart. Journ. of med. 17. 289—301. Liverpool, Univ.; Roy. Infirmary; Ber. ges. Physiol. 27. 142—43. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

Shozo Tsuchiya, *Über Cholesterin in der Cerebroflüssigkeit*. Nach dem Autenrieth-Funkschen Verf. konnte Vf. in Fällen von man.-depressivem Irresein u. Idiotie bei Verwendung von 10 u. auch 30 ccm Cerebrospinalfl. kein Cholesterin nachweisen. (Ztschr. f. d. ges. Neurol. u. Psychiatrie 90. 255—59. Tokyo, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 150. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

B. Konopacka, *Über die Fette und Lipide bei der Entwicklung der Froschembryonen*. Nach den histochem. Unterss. werden bei der Entw. zuerst die Fettsäuren verbraucht, insofern, als die Tropfen, welche Osmiumsäure reduzieren, anfangs größer u. zahlreicher sind als die mit Sudan III färbbaren, während in den späteren Stadien beide Arten gleiche Größe haben. Die Lipide bleiben während der Segmentation unberührt, häufen sich während der morphogenet. Vorgänge an u. werden erst bei der Histogenese tätig, so daß sie nach vollendetem Aufbau eines Organs ganz verschwinden. (C. r. soc. de biologie 91. 971—73. 1924. Warschau, Univ.) SPIEGEL.

M. Konopacki, *Über das Glykogen bei der Entwicklung der Froschembryonen*. (Vgl. KONOPACKA, vorst. Ref.) In den ersten Stadien der Entw. lassen sich für das Auftreten des Glykogens 3 Phasen unterscheiden: 1. Ansammlung in den Oocyten auf Kosten von Stoffen, die mit dem Blute dem Ovarium zugeführt werden. — 2. B. aus dem Vitellus, dessen Kerne in dieser Zeit aus Basophilie in Acidophilie übergehen. — 3. Ansammlung auf Kosten der aufgenommenen Nahrung. (C. r. soc. de biologie 91. 973—75. 1924. Warschau, Univ.) SPIEGEL.

M. L. Mitchell, *Der Ersatz des Cystins durch Taurin im Futter der Maus*. Nach dem Ausfall der Verss. kann Mangel an Cystin in der Nahrung durch Zulage nicht nur von jenem, sondern auch von Taurin ausgeglichen werden. Deutliche Erfolge dieser Zusätze wurden nur festgestellt, wenn noch Hefe zugelegt wurde.

(Australian Journ. of exp. biol. and med. science 1. 5—9. Adelaide, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 89. 1924. Ref. KAPPHAMMER.) SPIEGEL.

H. Sehestedt, *Über den Sättigungswert gerösteten Brotes*. Geröstetes Brot verweilt im Magen nahezu doppelt so lang, wie Krume u. bedingt dadurch einen höheren Sättigungswert (vgl. KESTNER, Münch. med. Wchschr. 60. (1922), 1429; C. 1923. II. 49.) Im Einklang damit konnte an Fistelhunden festgestellt werden, daß Extrakte aus geröstetem Brot stärker säuretreibend wirken, doch ließ sich ein Unterschied zwischen mit Hefe u. Backpulver gebackenem Brot nicht ermitteln. Gebackener Hefeteig bewirkte hingegen eine deutlich längere Verweildauer u. stärkere Saftsekretion als ungebackener. Die gesteigerte Sekretionswrkg. erklärt sich nicht durch die während des Backprozesses gebildeten Maltose u. Dextrine, da diese Substanzen für sich ohne Einfluß waren, doch spielen wahrscheinlich während des Röstens gebildete Geschmacksstoffe eine Rolle. Der günstige Einfluß des Backprozesses bestätigte sich in Verss. mit Extrakten von rohen u. gebratenen Kartoffeln. (Ztschr. f. physiol. Ch. 139. 212—15. 1924. Hamburg, Univ.) GUGG.

E. L. Schield, *Der antiskorbutische Wert von Büchsen gemüsen und seine Erhaltung durch Auspumpen der Luft vor dem Prozeß*. Nach Vf. finden sich in Büchsenkonserven (Mais, Bohnen, Erbsen) beträchtliche Mengen antiskorbut. Vitamine, aber 2—4 mal so viel, wenn vor Herst. der Konserven die Luft aus den Büchsen entfernt wurde. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 341. Minneapolis, Univ. of Minnesota; Ber. ges. Physiol. 27. 93. 1924. Ref. WIELAND.) SP.

N. van der Walle, *Über Beri-Beri und das antineuritische Vitamin*. Histor. Überblick über die Forschungen von C. EIJKMAN, SCHAUMAN, LICHTENSTEIN über Entstehung u. Heilung von Beri-Beri. (Nederl. Tijdschr. Geneeskunde 68. 1487 bis 1498. 1924. Utrecht.) MÜLLER.

A. Clementi, *Der Nährwert und die Verdaulichkeit von Fleisch, das bei hoher Temperatur und alkalischer Reaktion denaturiert ist. Experimentelle Untersuchungen*. Gehacktes Pferdefleisch wurde mit $\frac{1}{10}$ seiner Menge 20%ig. Sodalsg. gemischt, dann 10 Stdn. bei 120° im Autoklaven gehalten, mit HCl neutralisiert u. getrocknet. Es zeigte dann in Nahrungsgemischen für Ratten geringeren Nährwert als nicht erhitztes, zum Teil infolge geringerer Schmackhaftigkeit, aber auch infolge verminderter Verdaulichkeit durch Magen- u. besonders Pankreassaft. Die Proteine u. Albumosen müssen tiefgreifende Veränderungen ihrer chem. oder stereochem. Natur erlitten haben oder es müssen bestimmte Aminosäuren zerstört oder racemisiert sein. Der formoltitrierbare N des autoklavierten Fleisches ist gesteigert. — Hefe wirkte in den Verss. appetitanregend, nach Extraktion mit A. in geringerem Maße. (Arch. di fisiol. 21. 453—69. 1923. Roma, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 87. 1924. Ref. ROSENTHAL.) SPIEGEL.

M. Breskin und **K. Bykoff**, *Die Rolle des Magenschleims in der Verdauung*. Es wird auf eine aktive Rolle des Magenschleimes bei der Verdauung hingewiesen. Der beim Hungertier auf mechan. u. chem. Reize erhaltene Schleim von alkal. Rk. enthält stets Ferment von großer Verdauungsfähigkeit. Der gleichzeitig mit dem Magensaft abgesonderte Schleim verdaut bei gleicher Verdünnung mehr als jener u. erfährt auch durch starkes Verd. kaum eine Verminderung dieser Fähigkeit. Bei der Verdauung u. auch bei Durchspülen mit HCl dringt das Ferment des Schleimes in die fl. Umgebung ein. (Russ. Physiol. Journ. 1923. 13/6. Petrograd, Inst. f. exp. Med.; Ber. ges. Physiol. 27. 119. 1924. Ref. SEREJSKI.) SPIEGEL.

F. Arloing, **L. Langeron** und **B. Spassitch**, *Experimentelle Verdauungsanaphylaxie des Meerschweinchens auf Nichteisweißsubstanzen (Zucker, Fette und Arzneimittel)*. Nach Zufuhr von Galle zeigten Meerschweinchen ähnlich wie gegenüber Eiweißstoffen auch gegenüber einigen anderen Stoffen. Rk. durch Shockerscheinungen bei erster oder bei wiederholter Eingabe. Bei Glucose fehlen beide

Wrkgg., bei *Chinin* ist die erste stärker als bei den anderen, fehlt aber die zweite fast vollständig, während *Olivenöl* u. *Antipyrin* beide besitzen. (C. r. soc. de biologie 91. 943—46. 1924. Lyon, Fac. de méd.) SPIEGEL.

Adolf Bickel, *Die dynamische Wirkung der Ionen auf Stoffwechsel und Wachstum der organischen Substanz*. 1. Teil eines Vortrages. (Dtsch. med. Wechschr. 50. 1359—61. 1924. Berlin, Univ.) FRANK.

Poul Iversen, *Untersuchungen über den intermediären Chlorstoffwechsel*. Auf einmalige Zufuhr von 10 g NaCl mit ca. 1 Liter W. zeigt der n. Mensch in den ersten 2—3 Stdn. mäßige Hyperchlorämie u. beträchtliche Hydrämie. Unter der Annahme, daß das Plus an W. im Blute durch einen bestimmten Teil des zugeführten Salzes festgehalten ist, errechnet sich, daß nach 2½ Stdn. sich noch ca. 40% des zugeführten NaCl im Blute befindet. Bei Kranken mit Ödemneigung findet sich relativ geringer Anstieg an Cl u. nur geringe Hydrämie; da hierbei auch die NaCl-Ausscheidung gering ist, ist auf vermehrte Aufnahme- u. Retentionsfähigkeit der Gewebe für NaCl zu schließen. Bei Nierensklerose findet sich starker Anstieg des NaCl im Blute ohne Hydrämie. (Acta med. scandinav. 60. 359—71. Kopenhagen, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 97. 1924. Ref. E. OPPENHEIMER.) SPIEGEL.

W. H. Jansen, *Kalkstudien am Menschen*. IV. *Das Verhalten des Blutkalks nach peroralen, subcutanen und intravenösen Kalkextragaben*. (III. vgl. Dtsch. Arch. f. klin. Med. 144. 14; C. 1924. II. 486.) Peroral bewirken Ca-Gaben in kleinen Dosen keine Erhöhung des Ca im Blute, wohl aber Gaben von 1,0—1,5 g Ca in Form von l. Salzen. Diese Erhöhung, am stärksten nach 2—3 Stdn., ist vorübergehend. Ihr Grad schwankt je nach dem benutzten Salze, Diphosphat < Sulfat < Chlorid < Dicarbonat; Lactat wirkt hierbei nicht oder nur unbedeutend, Acetat besser. Bei Ca-reichen Getränken wird die Wrkg. durch Ggw. anderer Ionen u. die Art ihrer Bindung beeinflusst. Nach subcutanen Injektionen von Ca-Salzen ist das Ca im Blute innerhalb der ersten 2 Stdn. vermehrt, je nach der angewandten Menge um bis 50%, nach 24 Stdn. auf die ursprüngliche Höhe u. darunter gesenkt. Nach intravenösen Injektionen, wozu sich Ca- α -Isobutyrate (*Optochal*) am besten eignet, in den ersten 10 Min. maximaler Anstieg, dann allmählich wieder Abfall, so daß nach 1—2 Stdn. der Ausgangswert wieder erreicht ist. Höhe u. Dauer des Anstiegs gehen der verabreichten Menge parallel. — Auf keinem Wege gelang bei erwachsenen Menschen die Steigerung eines vorher n. Blutkalkgehaltes für längere Zeit. Subnormale Werte konnten aber durch subcutane oder intravenöse Injektionen für längere Zeit auf n. Höhe gebracht werden. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 145. 209—21. 1924. München, Univ.) SPIEGEL.

S. V. Telfer, *Untersuchungen über Kalk- und Phosphorstoffwechsel*. III. *Die Absorption von Calcium und Phosphor und ihre Ablagerung im Skelett*. (I. u. II. vgl. Quart. Journ. of med. 16. 45; C. 1923. III. 466.) Gewisse Hemmungen der Inkrustation u. des Knochenwachstums an wachsenden Hunden bei P-reicher, aber Ca-ärmer Kost konnten durch Gaben von Ca-Lactat schon in 3—4 Tagen erheblich gebessert werden. Ratten verhielten sich wie Hunde. Bei beiden stieg unter der Ca-Zulage Ausscheidung von Ca in Harn u. Kot, von Phosphat nur im Kot unter Sinken im Harn. — Wurde Kuhmilch mit HCl bis zu 0,03-n. Konz. oder mit Pepsin oder mit beiden mehrere Stdn. bei 37° gehalten, so wurde schon durch HCl allein die Hauptmenge von Ca u. Phosphat ll. Vf. schreibt der HCl des Magens u. der sauren Rk. des Duodenums maßgebenden Einfluß auf die Resorption von Ca u. Phosphat zu, für die auch die B. niederer Fettsäuren bei der Darmverdauung günstig sein kann. Ungenügende Resorption kann demnach durch Achlorhydrie, Darmstörungen usw. bedingt sein. (Quart. Journ. of med. 17. 245

bis 259. Glasgow, Univ.; Roy. Hosp. f. sick children; Ber. ges. Physiol. 27. 94—95. 1924. Ref. HEUBNER.) SPIEGEL.

O. Meyerhof und **H. E. Himwich**, *Beiträge zum Kohlenhydratstoffwechsel des Warmblütermuskels, insbesondere nach einseitiger Fetternährung*. Bei gleichzeitiger Fetternährung u. Arbeit sinkt der Kohlenhydratgehalt des Rattenmuskels, vor allem das Glykogen; aber auch die niederen Kohlenhydrate nehmen durchschnittlich um $\frac{1}{3}$ ab. Dabei ist der respirator. Quotient während der Laufarbeit = 0,7, entsprechend ausschließlicher Fettverbrennung. Die chem. Starre durch *Coffein* u. *Chlf.*, sowie die Wärmestarre bei 46° u. 52° ist in ihren mechan. Äußerungen (Spannung, Verkürzung, Härtezunahme) stark herabgesetzt, wenn das mobilisierte Kohlenhydrat nur noch für 0,3% oder weniger Milchsäure ausreicht an Stelle des gewöhnlichen Starremaximums von 0,45—0,6%. Dabei bleibt die *Chlf.*- u. *Coffein*-starre in allen Fällen u. meist auch bei Wärmestarre in Luft die Äquivalenz von Milchsäure u. Kohlenhydratschwund vollkommen. Dagegen erhält man bei fett-ernährten Ratten an in Ringerlsg.wärmestarr gewordenen Muskeln, besonders bei längerer Versuchsdauer, zu hohe „Milchsäurezahlen“, wahrscheinlich aber nur infolge method. Komplikation. Bei der Wärmestarre nehmen die niederen Kohlenhydrate nicht gleich mit der Milchsäurebildung ab, sondern erst gegen Ende derselben. Die Atmung der Rattenmuskeln (Zwerchfell) bei Fett- u. Kohlenhydraternährung ist gleich groß, jedoch vom Milieu abhängig, am größten in Ringer-Phosphatlg. Der respirator. Quotient zeigt bei verschiedener Ernährung keine sicheren Unterschiede (im Durchschnitt 0,95); der Oxydationsquotient der Milchsäure (Milchsäure verschwunden : Milchsäure oxydiert) in der Ruheatmung ist > 1 (zwischen 1 u. 2), wenn er auch wahrscheinlich aus Gründen der Versuchsanordnung, hinter dem bei Frostmuskeln gefundenen (2—4) zurückbleibt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 205. 415—37. 1924. Kiel, Univ.) WOLFF.

Rudolf Bittmann, *Zur Frage der Rückresorption von Zucker durch die Nierenepithelzellen beim Warmblüter*. Aus bluthaltigen, nicht oder nicht genügend durchspülten Nieren hergestellte Zellbreie zerstörten zugesetzten Traubenzucker rasch mehr oder weniger vollständig bzw. veränderten ihn so, daß er, offenbar durch Glykolyse durch das im Zellbrei enthaltene Blut, durch die Folin-Wu-Rk. nicht mehr nachweisbar war. Nierenzellen selbst, bzw. Brei aus vollständig blutfrei gewaschenen Nieren, entfalteten keine glykolyt. Wrkg. Bei diesem trat sehr rasch Autolyse ein, die eine Zunahme der Red. verursachten. Der Zuwachs an reduzierenden Substanzen ist anscheinend um so größer, je konzentrierter innerhalb der Versuchsgrenzen die zugesetzte Zuckerlg. ist. (Wien. klin. Wchschr. 37. 1112—14. 1924. Innsbruck, Univ.) FRANK.

Tomitaro Inaoka und **Karl Retzlaff**, *Über den Einfluß des Alkohols auf den Harnsäurestoffwechsel*. Nach intravenöser A.-Infusion bei nicht purinfrei ernährten Personen findet eine erhebliche Vermehrung der Blutharnsäure statt, schon nach 10—20 Min. erscheinen die höchsten Werte von 39 u. 22% Harnsäurezunahme. Bei Personen, die längere Zeit möglichst purinfrei ernährt worden waren, trat nach intravenöser A.-Infusion (20 A. absol. auf 280 physiol. NaCl-Lsg.) dagegen eine Verminderung des Blutharnsäurespiegels von 8—15% auf. (Klin. Wchschr. 3. 1947—49. 1924. Berlin, Univ.) FRANK.

James Murray Luck, *Ammoniakbildung durch tierische Gewebe in vitro*. I. Anwendung von gemischten Gewebsextrakten. (Vgl. Biochemical Journ. 18. 679; C. 1924. II. 1352.) Als Substrate für Prüfung der NH_3 -Bildung dienten völlig hydrolysierte Gelatine (I), trypsinverdautes Caseinogen (II) u. der trypsinbeständige Amidrückstand aus demselben (III), von denen I keinen Amid-N, II sowohl Amid- als auch Amino-N, III verhältnismäßig viel trypsinbeständigen Amid-N, Amino-N nur in Form von Glutaminsäure u. Lysin enthält. Geprüft wurden die folgenden

Gewebe u. Fl. von Hunden: Muskel (A), Leber (B), Dünndarmschleimhaut (C), Nebennieren (D), Schilddrüse (E), Milz (G), Pituitariakörper (H), Parotisdrüsen (J), Submaxillardrüsen (K), Magenschleimhaut (M), Pankreas (N), Mesenterium (O), Galle (P), Niere (Q), Ovarien (R), Gehirn (S), Herz (T), Lymphe (U), Lymphdrüsen (V), Gesamtblut (W), defibriniertes Blut (X), geformte Elemente (Y), rotes Knochenmark (Z). Aus I bildete nur Z NH₃, außer in Ggw. von C, vielleicht aber nur infolge bakterieller Verunreinigung. Aus II erfolgte die B. durch B, Q u. in geringem Maße durch C. Diese bewirken sie auch aus III, nicht aber nach Säurehydrolyse desselben, es dürfte demnach Deamidierung, nicht Deaminierung vorliegen. Harnstoff wurde gebildet durch B, C u. Q, wahrscheinlich aus Arginin durch Wrkg. einer Arginase. In weiteren Verss., bei denen nicht, wie beim ersten, die Tiere längere Zeit in Anästhesie gehalten waren, aber 12 Stdn. vor der Tötung gehungert hatten, ergaben sich deutliche B. von NH₃ durch Gemische von B u. C, keine merkliche Deaminierung durch irgend ein Einzelpräparat, durch B u. Gemische dieser Synthese eines amidartigen Körpers, der im Gemisch mit M dann vollständig deamidiert wurde. (Biochemical Journ. 18. 814—24. 1924. Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

James Murray Luck, *Ammoniakbildung durch tierische Gewebe in vitro*. II. *Der Nachweis von Urease im Tierkörper*. (I. vgl. vorst. Ref.) Der fördernde Einfluß von M auf die B. von NH₃ durch B aus Substrat I wurde näher untersucht. Es ergab sich B. von NH₃ aus I in den Gemischen von B u. M, in schwächerem Maße durch solche von M u. C u. von M u. Q; mit B allein wurde ferner Harnstoff gefunden, mit B + M nicht. Hieraus u. aus weiteren Verss. mit Harnstoff, Arginin usw. als Substrat wird geschlossen, daß die Magenschleimhaut des Hundes eine Urease enthält. Verss. an anderen Tierarten führten zu negativen Ergebnissen bei Ratte, Kaninchen, Meerschweinchen, positiven bei Schaf, Ochs, Katze u. Ziege. Am stärksten tritt die Urease bei den Fleischfressern auf, bei Wiederkäuern fehlt sie in dem Teile des Magens, in der pept. Verdauung stattfindet. (Biochemical Journ. 18. 825—28. 1924. Cambridge, Biochem. Lab.) SPIEGEL.

Tamotsu Watanabe, *Studien zur Physiologie und experimentellen Therapie der Gallenabsonderung*. I. *Einfluß von Mineralwassersalzen auf die Gallensekretion nach Versuchen mit dem Homburger und Mondorfer Quellsalz*. Die genannten Quellsalze wurden an Hunde mit permanenter Gallenfistel in 5%ig. Lsg. gegeben (die Quellwässer enthalten 1,12 bzw. 1,54%). Danach waren die ausgeschiedenen Gallenmengen vermindert, die gallenfähigen Bestandteile aber nicht nur relativ, sondern auch absol. vermehrt. (II. vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Medizin 40. 201; C. 1924. II. 205.) (Ztschr. f. d. ges. physikal. Therapie 28. 66—79. Berlin, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 123. 1924. Ref. VAN REY.) SPIEGEL.

Robert McCarrison, *Pathogenese von Avitaminosen*. XII. *Die Funktion der Nebennieren und ihre Beziehung zur Wasserstoffionenkonzentration*. (XI. vgl. Indian Journ. of med. res. 11. 1; C. 1924. II. 1360.) Adrenalin erhöht die Lichtempfindlichkeit der Iris am enucleierten Auge der ind. Kröte. Erhöhung der Temp. verringert, Abkühlung erhöht die Rk., Annäherung der [H⁺] an den Neutralpunkt von alkal. Seite erhöht den Effekt, der durch Säure nach Überschreitung eines Optimums wieder gehemmt wird. Die letzterwähnte Hemmung kann durch Erhöhung der AdrenalinKonz. überwunden werden. Emulsion von Nebennierenrinde regelt die Neutralität der AdrenalinSalzlg.; diese Eigenschaft der Rinde verschwindet bei durch Nahrungsdefekt polyneurit. Vögeln. Das Serum dieser Tiere steigert die Empfindlichkeit der Kröteniris für Adrenalin, ihre Perikardialfl. erniedrigt sie. — Adrenalin wird in Ringerlsg. am schnellsten, etwas weniger in physiol. NaCl-Lsg., noch langsamer in frischem Schaferum zerstört. (Indian Journ. of med. res. 10. 861—99. 1923; Ber. ges. Physiol. 27. 93—94. 1924. Ref. OEHME.) SPIEGEL.

A. Clementi, *Die Wirkung des Sekretes des kleinen Magens auf Tributyrin und die Natur des lipolytischen Vermögens des Magensaftes.* (Vgl. Arch. internat. de physiol. 22. 121; C. 1924. II. 1806.) Die Spaltung von Tributyrin durch das Sekret aus dem Pawlowschen kleinen Magen erfolgt auch noch nach Kochen des Saftes, aber nicht nach sorgsamer Neutralisation mit Na_2CO_3 ; andererseits wird das Tributyrin auch durch n. HCl gespalten. Vf. schließt daraus, daß im Magensaft keine Lipase vorhanden u. die bisher beobachtete Fettspaltung durch Magensaft nur Wrkg. der freien HCl ist. (Arch. di fisiol. 21. 471—84. 1923. Roma, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 120. 1924. Ref. LAQUER.) SPIEGEL.

M. Frhr. v. Falkenhausen, *Über den Aminosäuregehalt des Blutes und seine Bedeutung für die Beurteilung der Leberfunktion.* Nach Einnahme von Rectamin konnte aus dem NH_2 -N-Gehalt des Blutes bei Lebergesunden u. verschiedenen Lebererkrankungen keine aminosäureretinerende Funktion der Leber nachgewiesen werden. Demnach dürfte die Möglichkeit einer akt. Tätigkeit dieses Organes im intermediären Eiweißstoffwechsel stark einzuengen sein. Auch eine Methode der Leberfunktionsprüfung kann so nicht aufgebaut werden. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 103. 322—28. 1924. Breslau, Univ.) WOLFF.

H. Bechhold, *Ein neuer Nachweis der Aufnahme von Substanzen durch die lebende Schleimhaut.* Vf. führte den Nachweis einer Konz.-Verminderung durch die Abnahme der Desinfektionswrkg. von Lsgg. von Karbolsäure, Tribromnaphthol, Inspirol (einem Gemisch verschiedener äth. Öle) u. Oxychinolin auf Staphylokokken u. Bacterium coli. Die Versuchspersonen spülten mit den verd. Lsgg. den Mund, in der Spüfl. zeigte sich die Minderung des desinfektor. Effekts. Es konnte nachgewiesen werden, daß die Schleimhaut aus einigen obiger Lsgg. annähernd die Hälfte bis Dreiviertel der gel. Substanz zu entziehen vermag. (Münc. med. Wchschr. 71. 1391—92. 1924. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforschung.) FRANK.

Joseph Needham, *Untersuchungen über Inosit.* II. *Die Synthese des Inosits im Tierkörper.* (I. vgl. Biochemical Journ. 17. 422; C. 1923. IV. 386.) Der im Körpergewebe der Ratte vorhandene freie Inosit erfuhr keine Veränderung bei 8 Monate langer Ernährung mit inositfreier Kost, auch nicht, wenn durch starken Salzgehalt eine dauernde u. starke Ausfuhr von Inosit durch den Harn herbeigeführt wurde. Der Tierkörper scheint somit zur Synthese von Inosit befähigt. (Biochemical Journ. 18. 891—904. 1924. Univ. of Cambridge.) SPIEGEL.

Edmund Maliwa, *Über die chemisch-biologischen Grundlagen der Schwefelbäderwirkung.* (Wien. klin. Wchschr. 37. Beilage. 1—3. 1924.) FRANK.

Hans Handovsky, *Die allgemeine Pharmakologie im Rahmen der Naturwissenschaften.* Zusammenfassende Darst. neuerer Ergebnisse der Pharmakologie. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1315—18. 1924. Göttingen.) FRANK.

Fritz Paneth und Georg Joachimoglu, *Über die pharmakologischen Eigenschaften des Zinnwasserstoffs und Germaniumwasserstoffs.* Vom Standpunkt des Period. Systems war die Feststellung u. der Vergleich der Giftwrkgg. von Zinnwasserstoff, Arsenwasserstoff u. Germaniumwasserstoff von Interesse. Die große Giftigkeit des Zinnwasserstoffs erhellt aus der Tatsache, daß schon eine Konz. von 1,65 mg pro Liter genügt, um Mäuse sofort zu töten. Meerschweinchen sind etwas widerstandsfähiger, während Frösche vollkommen unempfindlich sind. Während die Giftwrkg. des AsH_3 bei Mäusen eine schleichende ist, treten bei SnH_4 plötzliche heftige Krämpfe auf, die sofort zum Tode führen. Die SnH_4 -Vergiftung geht ausschließlich auf das Zentralnervensystem, während AsH_3 außerdem noch hämolyt. wirkt. Bei SnH_4 wurden keine Veränderungen des Blutfarbstoffes festgestellt. — GeH_4 ist wesentlich weniger giftig als SnH_4 . Eine Maus wird durch 2,0 cem im Liter bei einer Inhalationsdauer von 60 Minuten erst am folgenden Tag getötet. Bei Meerschweinchen wurde unter diesen Bedingungen Hämoglobinurie festgestellt,

was auf eine Ähnlichkeit im pharmakolog. Verh. mit AsH_3 deutet, die im Period. System auch benachbart stehen. AsH_3 erreicht nicht die Giftigkeit von SnH_4 , sondern steht zwischen diesem u. GeH_4 . Der eigenartige Geruch von SnH_4 kann als „dumpf“ bezeichnet werden u. erinnert an organ. Substanzen. SnH_4 ist in der betreffenden Gruppe die giftigste Wasserstoffverb., die wahrscheinlich nur von dem noch zu untersuchenden Bleiwasserstoff übertroffen wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1925—30. 1924. Berlin, Univ.) HORST.

W. Blair Bell, *Ein Vortrag über den Einfluß von Blei auf normales und abnormes Zellwachstum und auf gewisse Organe*. An Einzelbeobachtungen sehr reiche Abhandlung, die besonders auch die Einw. des Pb auf Tumoren berücksichtigt. (Lancet 206. 267—76; Ber. ges. Physiol. 27. 223—24. 1924. Ref. SCHÜBEL.) SP.

P. W. Danckwortt und **E. Pfau**, *Über das Schicksal der Blausäure im tierischen Organismus, zugleich eine neue Methode zum Nachweis von Rhodanverbindungen in organischem Material*. (Nach Verss. mit **V. Onderka**.) In den Wintermonaten konnten Vff. in mit KCN vergifteten nach 48 Tagen exhumierten Hunden noch HCN deutlich nachweisen. Die Behauptung früherer Autoren (vgl. CHELLE, C. r. d. l'Acad. 169. 426; C. 1920. II. 683), daß HCN im tier. Organismus in HCNS übergeht, läßt sich nicht aufrecht erhalten. Aus Organteilen läßt sich HCN am besten durch Dest. mit Wasserdampf entfernen; das Destillat wird nach dem Vorschlage von KOLTHOFF (Ztschr. f. anal. Ch. 57. 1; C. 1918. I. 662) in 2—5 cem einer Mischung von je 8 g NaHCO_3 u. Na_2CO_3 in 84 g W. aufgefangen u. mittels der Berlinerblaurk. HCN nachgewiesen. Bei geringen HCN -Mengen hängt man vorteilhaft einen Streifen Filtrierpapier in die Lsg., auf dem sich im Laufe von 24 Stdn. dicht über dem Spiegel der Fl. ein blauer Streifen absetzt. Empfindlichkeit: 0,8 mg HCN im l. — Der Nachweis von HCNS in Organen wird, wo die Rk. mit FeCl_3 nicht durchführbar ist, am besten so geführt, daß nach der Gleichung $\text{HCNS} + 3\text{H}_2\text{O}_2 = \text{HCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ Rhodanwasserstoffsäure zu HCN oxydiert u. diese nachgewiesen wird. Auf diese Weise lassen sich noch 0,73 mg $\text{NH}_4\text{CNS} = 0,59$ mg HCNS als HCN nachweisen. Quantitativ läßt sich HCN (bezw. nach Oxydation mit H_2O_2 auch HCNS) im Destillat durch Titrieren mit $\frac{1}{50}$ -n. AgNO_3 nach $\text{AgNO}_3 + 2\text{KCN} = \text{KAg}(\text{CN})_2 + \text{KNO}_3$ bestimmen. — Rhodan-salze, die zu Organteilen zugesetzt werden, ließen sich nach 3 Wochen quantitativ wieder gewinnen, ein Übergang in HCN hatte nicht stattgefunden. (Arch. der Pharm. 262. 442—49. 1924. Hannover, Tierärztl. Hochsch.) HABERLAND.

Erwin Becher, *Die renalen Wirkungen des Harnstoffs*. (Vgl. Zentrablatt f. inn. Med. 45. 273; C. 1924. II. 489.) Ein gewisser Parallelismus zwischen Ausscheidung von W. u. von Harnstoff spricht für eine renale Wrkg. des letzten, an der wahrscheinlich sowohl die Glomeruli (vorwiegend für Ausscheidung des W. nebst NaCl) als auch die Tubuli (für Sekretion des Harnstoffs) beteiligt sind. Möglicherweise wird in den Tubuli auch W. osmot. abgeschieden. Beweise für eine Rückresorption, die besonders für NaCl möglich scheint, wurden nicht gefunden. — Bei Harnstoffdiurese lassen sich 2 Stadien unterscheiden, von denen I nur bei rasch eintretender Diurese, vorwiegend nach intravenöser Zufuhr von Harnstoff eintritt; hier nähern sich während Ausscheidung des Harnstoffes in starker Konz. die Konz. der anderen harnfähigen Stoffe den Serumwerten, während sich bei II die Konz. voneinander entfernen u. NaCl in der Niere durch Harnstoff verdrängt wird. NaCl wird bei Harnstoffdiurese vermehrt ausgeschieden, ohne daß die Konz. über den Serumwert steigt. Die absol. Ausscheidung von PO_4 , Milchzucker, Kreatinin u. Harnsäure wird nicht oder verhältnismäßig wenig gesteigert. Die bei mehrfach hintereinander erzeugter Harnstoffdiurese eintretende Abnahme der diuret. Wrkg. beruht nicht auf Ermüdung der Nierenzellen gegenüber Harnstoff, sondern auf

Wassermangel der Gewebe. (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 145. 222—35. 1924. München, II. med. Klin.) SPIEGEL.

Hans Spatz und Ernst Wiechmann, *Beobachtungen über den Einfluß des Cholins auf den Magendarmkanal beim Menschen*. Durch Beobachtungen an 21 Personen konnte gezeigt werden, daß die Wrkg. des Cholins auf den menschlichen Darm nicht wie beim tier. in konstanter Förderung, sondern ganz unregelmäßig, bald in motilitätssteigerndem, bald hemmendem Sinne erfolgt. Schon niedrige Dosen können schwere tox. Nebenwrkkg. zeitigen. Vor der Anwendung des Cholins bei gewöhnlichen Darmmotilitätsstörungen wird gewarnt. (Münch. med. Wchsehr. 71. 1425—27. 1924. Köln, Univ.) FRANK.

K. K. Chen und Carl F. Schmidt, *Die Wirkung des Ephedrins, eines Alkaloids aus Ma Huang*. Ma Huang, in China als Arzneipflanze lange bekannt, ist ident. mit *Ephedra vulgaris var. helvetica*. Das daraus gewonnene Ephedrin bewirkt bei Katzen u. Hunden zu 0,25—10 mg intravenös Blutdrucksteigerung, Gefäßkontraktion, Lähmung der Darmbewegungen, Steigerung des Uterustonius, Pupillenerweiterung, Erschlaffung der Bronchialmuskeln, gleich Adrenalin durch peripheren Sympathicusreiz. Die Herztätigkeit wird auch bei Aufpinselung auf das Ganglion stellatum gesteigert, aber weniger als bei intravenöser Injektion. Hierbei tritt keine sekundäre Lähmung ein, wohl aber bei Anwendung am Herzmuskel selbst. Die periphere Gefäßwrkg. ist verhältnismäßig schwächer als die fördernde auf das Herz, verhältnismäßig stark an den Nieren-, gering an den Lungengefäßen. Wiederholte Injektionen führen zu starker Gefäßkontraktion u. später zu Herzerschlaffung. In den Wrkkg. auf Pupille u. glatte Muskulatur besteht Antagonismus gegen *Pilocarpin* u. *Physostigmin*. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 351—54. Peking, Union med. coll.; Ber. ges. Physiol. 27. 239. 1924. Ref. FROMHERZ.) SP.

Harry E. Dubin und H. B. Corbitt, *Über die Natur der Wirkung von Pflanzenextrakten auf den Blutzucker normaler Kaninchen*. (Vgl. FUNK u. CORBITT, Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 20. 422; C. 1924. I. 2376.) In den Extrakten aus Hefen u. grünen Pflanzen sind neben den blutzuckersenkenden Substanzen auch blutzuckersteigernde vorhanden, so daß die Verwendung roher Extrakte wechselnde oder veränderte Ergebnisse, z. B. die Verspätung u. Verlängerung der Wrkg. bei dem „Glucokinin“ von COLLIP, liefert. Die steigernde Substanz ließ sich aus den Extrakten durch Behandlung mit A., dann mit Dinitrosalicylsäure u. Pikrinsäure abtrennen. Die übrig bleibende blutzuckersenkende wird von Tierkohle adsorbiert u. kann daraus in der Regel mit Eg. eluiert werden. Sie wirkt dann im Tiervers. bzgl. des Blutzuckers wie Insulin. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 16—18. 1923. New York, Lab. von H. A. METZ; Ber. ges. Physiol. 27. 108. 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

H. Chr. Geelmuyden, *Die physiologischen Wirkungen des Insulins*. (Vgl. Ergebn. d. Physiol. 22. 1; C. 1924. II. 1822.) Injektion von Insulin beim nicht-diabet. Menschen führt zu Hypoglykämie u. Steigerung des respirator. Quotienten durch vermehrte Ausscheidung von CO₂ ohne Acidose (es wird deshalb B. von Fett aus Kohlenhydraten angenommen), ferner zu hypoglykäm. Erscheinungen. Beim pankreasdiabet. Hund verschwindet nach Insulin das vorher vorhandene Syndrom Fettleber, Lipämie, Ketonurie. Insulin hindert also hier die B. von Zucker aus Fett; ob es die B. von Fett aus Zucker zu befördern vermag, ist zweifelhaft. Beim diabet. Menschen scheint es auch die Umsetzung von Eiweiß herabzusetzen. Zu beachten ist die Mitwrkg. anderer endokriner Organe, besonders der Nebennieren u. Schilddrüse. *Hypophysin* u. Insulin, die beide für sich Hypoglykämie erzeugen, wirken zusammen auf den Blutzuckerhalt nicht oder erhöhend. Die weiteren Erörterungen decken sich im wesentlichen mit früheren

(l. c.). (Norsk magaz. f. laegevidenskaben 85. 285—92.; Ber. ges. Physiol. 27. 105—6. 1924. Ref. SCHOLZ.) SPIEGEL.

B. R. Dickson, G. S. Eadie, J. J. R. Macleod und F. R. Pember, Die Wirkung des Insulins auf den Gaswechsel normaler Tiere. Bei Hunden steigt der respirator. Quotient (R. Q.) innerhalb der 1. Stde. nach Insulin, häufig, besonders bei vorher mit Kohlenhydrat gefütterten Tieren, über die Einheit hinaus, später steigen Lungenventilation u. O₂-Verbrauch unter leichtem Sinken des R. Q. Beim Kaninchen fehlen die letzten Erscheinungen, findet sich aber auch meist deutliches Steigen des R. Q., zeitlich mit dem ersten starken Absinken des Blutzuckers zusammenfallend, 15—45 Min. nach der Injektion. Dieses Steigen ist (auch beim Hunde) nicht durch Hyperpnöe verursacht. CO₂-Kapazität u. Gesamt-CO₂ des Blutes ändern sich nur unbedeutend (anfänglich geringe Verminderung). Der aus dem Blute schwindende Zucker wird vielleicht in Zwischenprodd. verwandelt, die nicht mit Glykogen oder Glucose ident. sind. (Quart. Journ. of exp. physiol. 14. 123—49. Toronto, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 106. 1924. Ref. LESSER.) SPIEGEL.

Ernst Laqueur, Zur Kritik der Kanincheneinheit. Widerlegung von LOEWE (C. 1924. II. 367). (Dtsch. med. Wchschr. 50. 537—38. Amsterdam.) MÜLLER.

St. Kroszczynski, Die Wirkung des Insulins auf Kaulquappen. Quappen von *Rana temporaria* werden in Lsg. von 8 Insulineinheiten, solche von *Pelobates fuscus* erst in Lsg. von 25—32 Einheiten in 40 ccm W. langsam comatös; subcutane Einspritzung wirkt viel schneller. Behandlung mit Glucose läßt die comatösen Tiere für einige Zeit ihre Beweglichkeit wiedergewinnen, *Adrenalin* in Konz. 1:60—40 000 ist ohne Schutzwirk., *Hypophysenextrakt* (0,75 ccm Pituglandol ROCHE in 20 ccm W.) hindert die Insulinwirkg. vollständig, ebenso Zusatz von 0,00075% Atropinsulfat zur Lsg., während die gleichen Zusätze von *Pilocarpin* oder *Physostigmin* den Eintritt des Comas beschleunigen. (C. r. soc. de biologie 91. 964—66. 1924. Warschau, Univ.) SPIEGEL.

A. R. Colwell, Insulin und Phlorhizinglycosurie. Gibt man Phlorhizinhunden bei einer reinen Milch-Sahnekost (30—120 cal pro kg) mit konstanter Zuckerausscheidung *Insulin*, so sinkt der Zucker entsprechend 0,08—0,20 g pro Insulineinheit. Zugleich sinkt die an sich schon niedrige N-Ausscheidung. — Wenn Phlorhizinhunde glykogenfrei gemacht sind, erhöht *Adrenalin* die Glykosurie nicht. (Journ. Biol. Chem. 61. 289—301. 1924. Chicago.) MÜLLER.

O. Klein, Zur hormonalen Beeinflussung des Wasserhaushaltes beim Diabetes mellitus durch Insulin und Pituitrin. Durch *Insulin* steigt bei den meisten Diabetikern das Körpergewicht infolge starker Retention von W. — Diese ist extrarenal bedingt. W. tritt mit Salz zusammen aus der Blutbahn in die Gewebe u. wird dort retiniert. — Erst bei länger dauernder Insulinbehandlung wird auch das Blut reicher an W., ebenso wie anfangs die Gewebe. — Die W.-Retention bedeutet die Rückkehr zur Norm zugleich mit der wiederkehrenden Fähigkeit zur Glykogenspeicherung. — *Pituitrin* wirkt bei Diabetikern wie bei bestimmten Nierenkranken: Die renale W.-Diurese wird gehemmt, das Blut stärker verd. *Insulin* verändert diese Wirkg. des Pituitrin nicht. — In selteneren Diabetesfällen bewirkt schon die erste Insulininjektion Hydrämie mit Zeichen der renalen Hemmung der W.-Diurese, wie es *Pituitrin* macht. Beide summieren sich. Es sind dies Diabetesfälle auf der Basis einer Erkrankung der endokrinen Drüsen. (Ztschr. f. klin. Med. 100. 458—77. 1924. Prag.) MÜLLER.

N. R. Blatherwick, Marion Bell und Elsie Hill, Einige Wirkungen von Insulin auf den Kohlenhydrat- und Phosphorstoffwechsel normaler Individuen. Gibt man *Insulin* vor Zufuhr von Traubenzucker, so nimmt die Menge des anorgan. P im Blut u. die P-Ausscheidung im Harn stark ab. — Gibt man bei einer bestimmten Standardkost *Insulin*, so erfolgt zunächst Vermehrung der N- u. P-Ausscheidung,

bei wiederholten Injektionen sinkt sie aber unter die Norm. — Insulin beeinflußt den n. Harnzucker kaum nennenswert. Er scheint von der Höhe des Blutzuckerspiegels ganz unabhängig zu sein, sofern er unter der renalen Ausscheidungsschwelle liegt. — Körperliche Arbeit erhöht die P-Ausscheidung im Harn. — Die Befunde deuten alle auf die Bedeutung einer Verb. von Traubenzucker m. Phosphorsäure für den Kohlenhydratstoffwechsel hin. (Journ. Biol. Chem. 61. 241—59. 1924. St. Barbara.) MÜLLER.

I. I. Nitzescu und J. Manguica, *Wirkung von Insulin auf das „hämoglobuläre Gleichgewicht“*. (Vgl. NITZESCU u. POPESCU, INOTESTI, C. r. soc. de biologie 90. 534; C. 1924. I. 2445.) Vagusreizung bewirkt Leukopenie, *Insulin* bei n. Kaninchen, Hunden u. pankreasdiabet. Hunden, wie beim Diabetiker in der ersten Stde., nur bisweilen Leukopenie, dann aber regelmäßig, etwa parallel der Blutzuckerenkung, Leukozytose. (C. r. soc. de biologie 90. 1347—49. 1924. Bukarest.) MÜLLER.

W. D. Halliburton und D. H. de Souza, *Über die Wirkung von Pankreassaft auf Milch*. Auch durch Sekretinjektion gewonnener Pankreassaft wirkt auf Milch so, daß sie in Wärme fl. bleibt, bei Abkühlen fest wird. (Quart. Journ. of exp. physiol. 14. 83—84. London, KINGS Coll.; Ber. ges. Physiol. 27. 197. 1924. Ref. JACOBY.) SPIEGEL.

Henri Arthus, *Experimentelle Untersuchungen über die Chloroformnarkose*. Unterss. am Kaninchen, welche die Ursache des bei Chlf.-Narkose beobachteten plötzlichen Herzstillstandes feststellen sollten, haben diese Frage nicht gelöst, lassen aber die von DASTRE als möglich angenommene Herbeiführung durch Vagusreizung reflektor. von der Nase aus, wenn diese auch eine Herzverlangsamung herbeiführen kann, als ausgeschlossen erscheinen. Eine Lähmung des Herzhemmungszentrums scheint bei tiefer Narkose aufzutreten. (Arch. internat. de physiol. 22. 259—72; Ber. ges. Physiol. 27. 229—30. 1924. Ref. WACHHOLDER.) SPIEGEL.

Sakuji Kodama, *Die Wirkung der Äthernarkose auf das Maß der Adrenalin-ausscheidung der Nebennieren*. I. Äthernarkose setzt die Adrenalinausfuhr herab, ohne sie ganz zu unterdrücken, während die Durchblutung der Nebennieren zunimmt; bei Erwachen aus der Narkose stellt sich das umgekehrte Verhältnis ein. Auch bei langer Dauer der Ä.-Narkose ist die Adrenalinausfuhr herabgesetzt, obwohl gleichzeitig Hyperglykämie entsteht u. obwohl Asphyxie, die mit Narkose verbunden sein soll, die Ausfuhr steigert. Sensible Reize lassen diese auch in der Narkose ansteigen. Bestst. des Adrenalinehaltes in den Nebennieren nach Schluß der Verss. lassen erkennen, daß auch die B. von Adrenalin in der Narkose vermindert ist. (Tôhoku Journ. of exp. med. 4. 601—42. Sendai, Tôhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 231—32. 1924. Ref. FROMHERZ.) SPIEGEL.

Josef Wilder, *Über das Schlafmittel „Somnifen“*. *Somnifen* (vgl. C. 1923. II. 883) bewährte sich als sicheres Schlafmittel in oroler u. intravenöser Applika ion. (Wien. klin. Wchschr. 37. 1091—93. 1924. Wien, Nervenheilst. MARIA-THERESIA-Schlössel.) FRANK.

Otto Graf, *Über die Wirkung von Psikain in einem Fall von Überempfindlichkeit gegen Kokain*. Bei einer Versuchsperson mit ausgesprochener Überempfindlichkeit gegen Cocain traten nach *Psikain* nicht die geringsten Störungen ein. (Münch. med. Wchschr. 71. 1433—34. 1924. Dtsch. Erforschungsanstalt f. Psychiatrie.) FR.

O. Wiese, *Quinisol (Chinin. bisalicylosalicylicum)*. *Quinisol* (Herst. BOEHRINGER) ist eine Verb. aus 1 Mol. *Chinin* u. 2 Mol. *Diplosal*. Aus 100 Teilen Quinisol entstehen bei der Spaltung rund 45 Teile *Chinin* u. 55 Teile *Diplosal*. Das Präparat wird zur Behandlung von akuten, fieberhaften Erkältungskrankheiten u. Grippe bei Kindern empfohlen. (Therapie d. Gegenwart 65. 478—79. 1924. Landeshut i. Schles., Kinderheilstätte.) FRANK.

Erich Langer und **Bruno Peiser**, *Über neuere kolloidale Silberpräparate zur Behandlung der Gonorrhoe*. Klin. Bericht über die Wrkgg. von *Targesin* u. *Reargon*. In der Früh- u. Abortivbehandlung leisten beide Präparate gute Dienste, in den anderen Stadien stehen sie mit den übrigen Antigonorrhoea auf gleicher Wirkungsstufe. Das *Targesin* hat vor dem *Reargon* den Vorzug absol. Reizlosigkeit. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1439—40, 1924. Berlin, RUDOLF VIRCHOW-Krankenlh.) FRANK.

Karl B. Hanson und **H. L. van Volkenberg**, *Wirksamkeit des Tetrachlorkohlenstoffs als Wurmvertreibungsmittel bei der Behandlung von Füchsen*. Gaben von 0,2 cem CCl₄ pro kg u. mehr erwiesen sich bei der Vertreibung von Hakenwürmern u. Askariden als sehr wirksam. Durch 0,25 cem u. darüber wurde Eingeweidegel vollkommen beseitigt. Wurde W. u. Futter erst 3 Stdn. nach der Behandlung verabreicht, so wurde durch Verabreichung des Mittels in elast. Kapseln oder harten Gelatinekapseln die gleiche Wrkg. erzielt. (Journ. Agricult. Research 28. 331—37. 1924. U. St. A. Dep. of Agric.) BERJU.

G. Scherber, *Übersicht über die therapeutische Wirksamkeit der gebräuchlichen Wismutpräparate unter Berücksichtigung eines neuen deutschen Präparates, des Mesurool-Bayer*. Zusammenfassender klin. Bericht. Das *Mesurool* zeichnete sich durch auffallende Schmerzlosigkeit beim Gebrauch, durch gleichmäßige Umsetzung u. sehr günstige klin. Wrkg. aus. (Wien. med. Wchschr. 74. 2093—98. 1924. Wien, RUDOLF-Spital.) FRANK.

E. Orbach, *Die Behandlung mit intravenösen Injektionen von Natrium kakodylicum in hohen Dosen; ein toxikologischer Beitrag*. Vf. warnt vor den von französ. Autoren, wie RODRIGUEZ, MARÉCHAL u. a., empfohlenen intravenösen Injektionen von *Natrium kakodylicum* in hohen Dosen bei der Behandlung des amyostat. Symptomenkomplexes u. tab. Symptome. Es wurden schwere Störungen im autonomen Nervensystem u. in der Blutzus. beobachtet. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1371—73. 1924. Berlin, FRIEDRICH WILHELM-Hospital.) FRANK.

K. A. Schmelew, *Über die Wirkung von Capsella bursae pastoris auf die Gefäße*. Verss. mit Lsgg. des aus der Tinktur nach Verdunsten des A. bei Zimmertemp. verbliebenen Rückstandes in physiol. NaCl-Lsg. oder Ringerscher oder Lockescher Lsg. Bei Konz. 1:5000 u. 1:1000 beim Kaltblüter Gefäßverengung, nach Auswaschung verhältnismäßig schnell verschwindend, beim Warmblüter Gefäß-erweiterung, die nach Auswaschung langsam zurückging. Der Blutdruck (Hund) wurde nur wenig u. rasch vorübergehend gesenkt. (Saratowski Westnik Sdra-wooderaniija 3. 4—7. 1923. Saratow, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 239. 1924. Ref. SSOKOLOV.) SPIEGEL.

Georg Saxinger, *Zur Frage der Chemotherapie der Aphantoseuche mit Wismutverbindungen*. Verss. an Meerschweinchen mit Heydenschen Bi-Salzen, komplexen Verbb. des Bi mit Körpern der aromat. Reihe. Diese Bi-Salze eignen sich für die Einführung in die Praxis als Schutz- oder Heilmittel bei der Bekämpfung der Aphantoseuche nicht. Auch von einer chem. Umformung des Bi-Salzmoleküls verspricht sich Vf. geringen Erfolg, da hier Bi unabhängig vom einkleidenden Körper u. von der Konst. des Gesamtmoleküls den Schutzzustand lediglich durch seine Toxizität erzeugt. (Dtsch. tierärztl. Wchschr. 32. 591—94. 1924. Schleißheim, Veterinärpolizeiliche Anstalt.) FRANK.

S. Loewe und **W. Faure**, *Zur experimentellen Prüfung von Haarwuchsmitteln (Humagsolan)*. Verss. an Kaninchen. Es konnte keine haarwuchsfördernde Wrkg. des *Humagsolan* festgestellt werden. (Klin. Wchschr. 3. 1532—33. 1924. Dorpat, Univ.) FRANK.

E. Gorter und **J. C. Streng**, *Klinische Untersuchungen über Tonophosphan*. Vergleich mit Rachitisfällen, die auf gewöhnliche Weise behandelt worden waren

fällt sehr zu ungunsten des Präparats aus. (Mededeelingen Rijks-Inst. Pharmacotherapeut. Onderzoek 1924. 45—51. Leiden. Sep.)

LEWIN.

Hugo Weiss, *Über eine neue Behandlungsmethode des Diabetes mellitus und verwandter Stoffwechselstörungen*. Bericht über klin. Verss. mit einem von J. SZIRMAY hergestellten Präparat, *Lithizit*, einem komplexen alkal. Doppelsalz des Li u. des Na, die an Citrat gebunden sind ($\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{NaO}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$). Das Pulver wird steigend in Dosen von 2—4 g gegeben. Es soll den Albuminat- u. Kohlenhydratstoffwechsel in günstiger Weise beeinflussen. Die Menge des ausgeschiedenen Zuckers nimmt rasch ab u. schwindet manchmal gänzlich, die Patienten können Kohlenhydrate in oft großen Mengen zu sich nehmen u. assimilieren, ohne Steigerung des Zuckergehaltes. Vf. will damit bessere Resultate erzielt haben als mit den bisher üblichen Mitteln. (Wien. klin. Wchschr. 37. 1142. 1924.)

FRANK.

E. Toeniessen, *Die spezifische Erkennung und Behandlung der Tuberkulose mit einem aus Tuberkelbazillen gewonnenen Eiweißkörper (Tebeptotin)*. II. Darstellung, chemische Eigenschaften und biologische Wirkungen des Tebeptotins. Seine Unterschiede gegenüber den bisherigen Tuberkulinpräparaten. (Vgl. Münch. med. Wchschr. 69. 957; C. 1922. IV. 741.) Das Prinzip der Darst. des Tebeptotins besteht darin, daß die auf Glycerinbouillon gewachsenen u. durch Waschen mit W. gereinigten Tuberkelbacillen vom Typus humanus kurze Zeit in verd. Mineralsäure erhitzt, dann in KOH extrahiert u. abzentrifugiert werden. Der alkal. Extrakt wird durch Berkefeldkerzen filtriert u. im völlig klaren Filtrat das Tebeptotin durch CH_3COOH gefällt. Die Reinigung erfolgt durch mehrmaliges Lösen u. Fällen. Das Tebeptotin ist in neutralem u. saurem W. unl., klar l. in Alkalien. Zum Gebrauch wird die Substanz abgewogen u. in $\frac{1}{5}$ -n. Na_2CO_3 -Lsg. gel., $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zur Bicarbonatalkalescenz u. zur Konservierung 0,5% Carbolsäure zugegeben. Präparate aus verschiedenen Stämmen des Typus humanus zeigten die gleiche biol. Wrkg., auch gleichen N-Gehalt. Tebeptotin besitzt geringe Giftigkeit neben starker spezif. Wrkg. beim tuberkulösen Menschen. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 629—32. 1924. Erlangen, Univ.)

FRANK.

David I. Macht, S. S. Blackmann jr. und E. B. Kelly, *Ein experimenteller Beitrag zur Behandlung von Kohlenoxydvergiftungen*. Die Abdissoziation des CO vom Hämoglobin wird durch Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen in vitro u. in vivo stark beschleunigt, durch erhöhte Temp. nur in geringem Grade. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 289—90; Ber. ges. Physiol. 27. 221. 1924. Ref. BIEHLER.)

SPIEGEL.

Gotthold Herxheimer, *Versuche zur Frage der Analogisierung der Guanidinvergiftung mit der parathyreoipriven Tetanie*. Tiere, die keine Epithelkörperchen u. somit keine Epithelkörperchenabwehrtätigkeit gegen Guanidine haben, sind gegen diese Gifte, verglichen mit n. Tieren mit funktionierenden Epithelkörpern, abnorm empfindlich. Eine physiol. Tätigkeit der Epithelkörperchen besteht wahrscheinlich in der Unschädlichmachung der Guanidine u. der Verhinderung übermäßiger B. derselben. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1463—65. 1924. Wiesbaden.)

FRANK.

O. Moor, *Kaliumpermanganat gegen Morphinvergiftung*. Gegenüber den Einwendungen mehrerer Pharmakologen, daß nur innerliche Verabreichung von KMnO_4 bei Morphinvergiftungen wirksam sei, weiß Vf. darauf hin, daß Einspritzungen von KMnO_4 -Lsgg. niemals Abszesse verursachen, da sich KMnO_4 sofort mit Eiweiß zu oxyprotsaurem Mn verbindet, das keine Reizwrkg. mehr ausübt. Am besten sind 1—2% ig. Lsgg., öfters wiederholt. Intravenös Lsgg. $\frac{1}{1000}$ in physiol. NaCl-Lsg. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1482. Leningrad.)

FRANK.

Alfons Mahnert, *Untersuchungen über das glykolytische Vermögen der Carcinomzellen*. Feine Schnitte steril gewonnener Tumoren wurden in 0,25% Traubenzucker enthaltene Ringerlsg. gebracht u. im Brutschrank bei 38° gehalten. Nach

einigen Stdn. zeigten die Lsgg., in welchen Carcinomgewebe gelegen hatte, bei der Prüfung mit Neutralrot eine Säuerung u. eine positive Hopkin-Fletschersche Milchsäurerk., die Kontrollen, die in isoton. Ringerlsg. gelegen hatten, waren negativ. Ebenso gaben Kontrollen mit gesunden Organen unter den gleichen Versuchsbedingungen negativen Ausfall. Überlebende menschliche Carcinomzellen besitzen demnach, ebenso wie Zellen von Impftumoren, ein glykol. Ferment. In vitro-Röntgenstrahlen ausgesetzte Carcinomzellen verhielten sich gegenüber Zuckerlsg. wie unbestrahlte. Wurde noch im Körper befindliches, carcinomergriffenes Gewebe intensiv bestrahlt, 12 Stdn. nach der Bestrahlung excidiert u. auf Säureb. in Zuckerlsg. geprüft, so zeigten sich nur Spuren von Säuerung, keineswegs aber Steigerung der Milchsäureb. Ähnlich verhielt sich einer Bestrahlung mit Radium ausgesetztes Gewebe. (Wien. klin. Wchschr. 37. 1114—15. 1924. Graz, Univ.) FRANK.

F. Pharmazie. Desinfektion.

E. C. Dodds und **F. Dickens**, *Einige Beobachtungen über die Eigenschaften und Darstellung des Insulins mit besonderer Berücksichtigung der Pikrat-Aceton-Darstellungsmethode.* Löslichkeit. Insulin ist ll. in Eg., Phenol, Formamid, Paraldehyd, darin den Eiweißstoffen sehr nahegehend, so daß wenig Hoffnung besteht, eine Darstellungsmethode für Insulin auf Grund der von Eiweißstoffen verschiedenen Löslichkeit außer in A. zu finden. — Salze des Insulins. Das *Pikrat*, nach DUDLEY dargestellt, ist unl. in W., absol. A., Aceton, Ä., ll. in feuchtem A. oder Aceton, in Formamid u. Paraldehyd. In wss. Aceton ist die Löslichkeit am größten bei 70% Aceton; aus der bräunlichen Lsg. wird es durch W. unter Zusatz von gesätt. Pikrinsäurelsg. gefällt, aber nur zu 60%, quantitativ nur durch Dest. des Acetons unter gewöhnlichen oder vermindertem Druck. Die Löslichkeit der Pikrate aus Eieralbumin, Blut u. Pankreasproteinen ist sehr verschieden von der des Insulinpikrats, aber, obwohl jene in A. oder Aceton unl. sind, fallen sie aus der Lsg. der Proteine in den feuchten Lösungsm. durch Pikrinsäure nicht aus. — Wrkg. von organ. Reagentien auf Insulin. Behandlung selbst mit 20%ig. Formalin beeinflusste die Aktivität nicht, solche mit 5%ig. bei 37° setzte sie nur sehr wenig herab. Extraktion von Pankreas mit 1%ig. Ameisensäure unter Zusatz von 0,1%ig. Formalin gab aber keine Ausbeute an akt. Substanz. — Darst. des Insulins. Die Pikrat-Acetonmethode wird in folgender verbesserter Weise ausgeführt: Zerkleinertes, auf Büchnerfilter abgepreßtes Pankreas wird gut mit fein gepulverter Pikrinsäure (45 g auf 1 kg) vermischt, nochmals zerkleinert u. durch Tuch abgepreßt, dann 3-mal mit Aceton in solchen Mengen, daß die Konz. jeweilig ca. 70% beträgt, extrahiert, die vereinigten, nötigenfalls filtrierten Extrakte im Vakuum dest. Bei Abkühlen scheiden sich aus dem wss. Rückstände das amorphe Pikrat u. etwas Fett sowie Krystalle von Pikrinsäure aus (fehlt die letzte, so soll ein gleiches Vol. gesätt. Pikrinsäurelsg. zugegeben werden). Die Ausscheidung wird abgesaugt u. mit Ä. (Verrühren) gewaschen, dann in Mischung von 25 ccm 3-n. HCl u. 75 ccm A. (10—20 ccm pro g Pikrat) gel., die trübe Lsg. zentrifugiert, Fl. abgossen, die Behandlung noch 1—2 mal wiederholt. Aus der klaren Fl. wird das *Chlorhydrat* durch 10—20 Voll. Aceton gefällt, nach Absetzen u. Dekantieren abgesaugt u. mit Aceton pikrinsäurefrei gewaschen, schließlich im Vakuumexsiccator getrocknet. Das erhaltene rohe Chlorhydrat, weißes, nicht hygroskop., amorphes Pulver, hat eine Kaninchenheit in 0,25—1 mg. (Brit. Journ. of exp. pathol. 5. 115—22. London, Middlesex Hosp.; Ber. ges. Physiol. 27. 102—3. 1924. Ref. KLEINMANN.) SPIEGEL.

B. Sjollema und **L. Seekles**, *Ein einfaches Darstellungsverfahren für Insulin.* Auf Grund der Angabe, daß Insulin nicht bei der *Metaphosphorsäure*-Fällung mit

ausfällt, versuchten Vf., Insulin durch Extraktion mit Metaphosphorsäure darzustellen, was jedoch nicht gelang. Das Verf. der Vf. ist dadurch gekennzeichnet, daß durch Hinzufügen von festem $(NH_4)_2SO_4$ die Dest. mit sehr wenig A. in zwei Phasen zerfällt, in deren einer fast die ganze Menge des Insulins überdestilliert. Bei der Reinigung des Insulins unter stufenweiser Erhöhung des A.-Gehalts wird sehr wenig absol. A. benötigt. Aus 100 kg Rinderpankreas gewinnen Vf. 37,34 g Insulin, entsprechend 140000 Einheiten. (Mededeelingen, Rijks-Inst. Pharmaco-Therap. Onderzoek 1924. 23—26. Utrecht. Sep.)

LEWIN.

—, *Untersuchungen über das Insulinpräparat von Sjollema.* (Vgl. vorst. Ref.) Das Präparat zeigte bei klin. Prüfung stärkere Wrkg. als Insulinum Neerlandicum. Die Auswertung ergab 9 Einheiten pro ccm im Mittel. (Mededeelingen Rijks-Inst. Pharmaco-Therap. Onderzoek 1924. 27. Leiden. Sep.)

LEWIN.

Pan-Secretin Co. (Harrower). (Vgl. vorst. Ref.) *Pansecretin* soll ein dem Insulin gleichwertiges per os zu verabfolgendes Präparat aus dem Schwanzteil des Pankreas sein. Prüfung des Präparates an drei Patienten ergab nicht die geringste Beeinflussung des Diabetes. (Mededeelingen Rijks-Inst. Pharmaco-Therap. Onderzoek 1924. 27—31. Leiden. Sep.)

LEWIN.

Ernst Schwab, *Über eine neue Darreichung des Camphers in Form der Camphergelatinetten.* *Camphergelatinetten* (Herst. KNOLL & Co.) enthalten je 0,1 g Campher u. sind mit einer campherfreien Gelatineschicht überzogen, die durch HCHO derart gehärtet ist, daß sie den Magen unverdaut passieren u. erst im Darm aufgel. werden. Sie konnten bei schweren Infektionskrankheiten, besonders bei Pneumonien, längere Zeit mit guter Wrkg., ohne daß die Patienten Widerwillen zeigten, gegeben werden. (Wien. klin. Wchschr. 37. 1093. Frankfurt a. M., Hospit. z. heil. Geist.)

FRANK.

C. Bachem, *Über Geschmacksverbesserung und Geschmacksaufhebung von Arzneimitteln.* Als Geschmackskorrigentien für zahlreiche Substanzen eignen sich besonders NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , ferner Herba santa-Tinktur (Tinct. Eriodictyonis) u. Himbeeräther. Die Bestandteile des letzteren sind größtenteils lipoid-l. u. vermögen daher schnell die oberflächlich gelegenen Geschmacksnerven zu lähmen. (Münch. med. Wchschr. 71. 1348—50. 1924. Bonn, Univ.)

FRANK.

N. Schoorl, *Phosphas natricus exsiccatus.* Die Beständigkeitsgrenzen (Verwitterung bezw. Wasseranziehung) der verschiedenen Salze liegen zwischen folgenden Luftfeuchtigkeitsgehalten S 12 (= Salz mit 12 W.): 0,75—0,95, S 7: 0,55—0,75, S 2: 0,28—0,55, S 0: 0—0,28. Prüfung der Salze auf Reinheit nach KOLTHOFF (der Gebrauch von Farbenindikatoren 1921, 104.) (Pharm. Weekblad 61. 971—78. 1924. Utrecht, Univ.)

GROSZFELD.

C. E. Corfield und G. R. A. Short, *Acetamin.* Acetamin, bisher als Tannigen bekannt, soll durch Erhitzen von 10 g Tannin u. 15 g Eg.-Anhydrid 1 Stde. im Wasserbade, Zusatz von 25 ccm A. u. Eingießen der Lsg. in 500 ccm W. hergestellt werden; Nd. soll gewaschen u. bei 60° getrocknet werden. Gehalt an Gallussäure ist ohne Einfluß. Die Prodd. des Handels enthalten mehr oder weniger freies Tannin. Zur Best. desselben schüttelt man 5 g 10 Min. mit 95 ccm W., filtriert, gibt das Filtrat in ein Neßlerglas, setzt 2 ccm MITCHELLS Reagens (0,1 g $FeSO_4$, 0,5 g Rochellesalz, W. bis zu 100 ccm) zu u. füllt auf 100 ccm mit W. auf. Die entstehende Färbung vergleicht man mit der einer Standardlg. von Gallotannin 1:100000, gleich ca. 0,2% freiem Tannin. — Best. des F. ist wertlos. (Pharmaceutical Journ. 113. 115—17. 1924.)

DIETZE.

J. H. Lorenzen, *Tannineiweißpräparate.* Es werden Ersatzpräparate für Tannalbin im Handel getroffen, die in der Zus. wesentlich abweichen. Bei der Prüfung auf genügende Härtung wurden die von LINKE (Apoth.-Ztg. 25. 604) gefundenen Werte bestätigt. Bei der weiteren Prüfung wurde eine leicht ausführbare,

den Unterschied zwischen Albumen tannic. u. Tannalbin scharf bezeichnende Vorschrift gefunden. Man läßt 1 g Tannalbin mit 100 ccm W. u. 3 Tropfen NH_3 unter wiederholtem Umschütteln 15 Min. stehen, filtriert, versetzt 10 ccm Filtrat mit 7 Tropfen Jodtinktur u. schüttelt kräftig. Es bildet sich ein starker Schaum, der bei Tannalbin bei ruhigem Stehen nach 2 Min. vollständig verschwand, bei Albumen tannic. lange Zeit stehen blieb. Wendet man anstatt Jodtinktur Spiritus an, so ist kein Unterschied in der Haltbarkeit des Schaumes festzustellen. (Pharm. Ztg. 69. 902. 1924.) DIETZE.

Cristoforo Rizzo, *Eine schnelle und sichere Methode zur Gewinnung des hämolytischen Serums*. Kaninchen von > 2 kg erhalten jeden 2. Tag, im ganzen 5 mal intravenöse Injektion von 2 ccm 50%ig. Brei von wenigstens 4 mal gründlich gewaschenen Hammelblutkörperchen. 2 Tage nach der letzten Injektion 8 Stdn. hungern lassen, dann Entbluten aus der Carotis. (Sperimentale 78. 65—67. Firenze, Ist. di studi sup.; Ber. ges. Physiol. 27. 215—16. 1924. Ref. SELIGMANN.) SPIEGEL.

Karl Schreiner, *Über Dermolentsalben und ihre Anwendung*. Dermolent (Herst. Chem.-Pharm. Werke, Graz), eine Salbengrundlage als Ersatz für Vaseline, wird zur Herst. der verschiedensten Heilsalben empfohlen. Die Zus. wird nicht angegeben. (Wien. klin. Wchschr. 37. 1064—66. Graz, Univ.) FRANK.

Wilhelm Praunsitz, *Beitrag zur desinfektorischen Wirkung der Formalinseifenpräparate*. Vers., bei denen die Wrkg. verschiedener Formalinseifenpräparate in 3%ig. Lsg. mit 1%ig. Lysol verglichen wurde, ergaben die desinfektorische Minderwertigkeit des Lysoforms u. ähnlicher Erzeugnisse. (Der prakt. Desinfektor 16. 21. 1924. Graz.) BORINSKI.

W. Wedemann, *Desinfektionsversuche mit Rohcaporit*. Caporit ist nahezu reines $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, das bis 80% wirksames Cl enthalten soll (Herst. Farbwerke vorm F. BAYER u. Co.) Lsgg. von Caporit haben sich bis zu 1% herab gegenüber Milzbrandsporen wirksamer gezeigt als 3%ige Kresolschwefelsäure. Beim Versprühen waren 2%ige Caporitlsgg. weniger wirksam als 2,5%ig. verd. Kresolw. durch Zusatz von gelöschtem CaO wird die Wirksamkeit höher. (Desinfektion 9. 129—32. 1924.) BO.

H. E. Kersten, *Neuere Desinfektionsmittel, ihr Wirkungswert und ihre Verwendbarkeit*. Sammelreferat. (Gesundheitsingenieur 47. 335—38. 1924. Münster i. W.) BO.

G. Analyse. Laboratorium.

Hellthaler, *Ein Siedestab gegen Siedeverzug. Bemerkungen zu der Veröffentlichung von J. Obermiller*. (Vgl. OBERMILLER, Ztschr. f. angew. Ch. 37. 510; C. 1924. II. 1115.) Die von OBERMILLER angegebene Vorr. geht ebenso wie zwei andere Konstruktionen auf das von SIWOLOBOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1886. 795) vorgeschlagene Röhren zurück. Das Siederohr eignet sich schlecht für quantitative Bestst., da in dem Hohlraum Fl. oder Nd. hängen bleibt. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 887—88. 1924. Gerstewitz, Kr. Weisfenfels.) JUNG.

E. Berl und F. Rau, *Über eine Molekulargewichts-Bestimmungsmethode mit dem Gasinterferometer von Haber-Löwe*. Die Methode beruht auf der Ermittlung der Tensionsdifferenz zwischen reinem Lösungsm. u. einer Lsg. von 0,300 g der zu untersuchenden Substanz in 10 ccm des gleichen Lösungsm., in gleichem Vers., bei dem sich beide Fl. in einem Thermostaten von 2—3° unter Zimmertemp. befinden u. von trockenem Luftstrom durchstrichen werden; die beiden Fl. befinden sich in kleinen dreiteiligen Gefäßen ähnlich den Geisslerschen Absorptionsapp.; vorgeschaltet ist bei beiden, im Thermostaten, ein Greiner-Friedrichs-Fläschchen mit reinem Lösungsm. Die Differenz der Partialdrucke des Lösungsmitteldampfes in beiden Strömen wird gemessen mit dem Interferometer von HABER u. LÖWE

(Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1393; C. **1910**. II. 833); die eine der beiden Trommeln dient für den durch reines Lösungsm. gegangenen Strom, die andere für den durch die Lsg. gegangenen. Gleichheit der Strömungsgeschwindigkeit wird eingestellt mittels nachgeschalteten Strömungsmessern, die den Druckverlust beim Durchströmen einer Zickzackcapillare an einem schräg gestellten, mit konz. H_2SO_4 gefüllten Manometerrohr anzeigen; man eicht diese vorher mit Luftstrom von gleicher Stärke (Waschflasche, Stöppuhr) u. stellt während des Vers. auf dieselben Manometerstände ein. Zur Best. des Mol.-Gew. stellt man sich für jedes Lösungsm. eine empirische „Azobenzolskala“ her, welche die zusammengehörigen Werte von Dampfdruckdifferenz (ausgedrückt in Interferometertrommelteilen) u. Azobenzolmolarität tabellar. oder graph. zusammenstellt; nach dem bekannten Mol.-Gew. des Azobenzols u. der oben genannten Konz. der zu untersuchenden Lsg. gibt diese Skala zusammengehörige Werte von Trommelteilen u. Mol. Geww. der zu untersuchenden Substanz, zwischen denen interpoliert wird. — Belegbestst. in Bzl., Aceton u. CCl_4 ; Bzl. gibt die höchsten Trommelablesungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1829—34. 1924. Darmstadt, Techn. Hochsch.) ARNDT.

A. Michels, *Genauigkeit und Empfindlichkeit einer Druckwaage mit einem sogenannten Amagatzylinder.* (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **33**. 496—99. — C. **1924**. I. 2893.) JOSEPHY.

D. R. Sperry, *Welches ist das passendste Filter?* Vf. unterscheidet folgende Arten von Filtern: Offene Filter, Blattfilter, Quetschfilter, Centrifugalfilter u. Plattenfilter. Die verschiedenen Arten werden ausführlich beschrieben. Zum Schluß bringt Vf. die Gesichtspunkte, nach denen für die jeweils zu filtrierende Fl. das geeignetste Filter auszuwählen ist. Aus einer beigegebenen kleinen schemat. Übersicht kann man mit Leichtigkeit das für den jeweiligen Zweck beste Filter ersehen. (Chem. Metallurg. Engineering. **31**. 422—28. 1924.) GOTTFRIED.

L. Zakarias, *Die glühbaren Polydynfilter für Kolloidfiltration (Ultrafiltration) und quantitative Analysen.* (Kolloid-Ztschr. **35**. 179—80. 1924. — C. **1924**. II. 865.) BIKERMAN.

Löwenstein, *Elektrische Hochtemperaturöfen.* Vf. beschreibt einen elektr. Widerstandsofen für 3000° , dessen Heizrohr aus Kohle besteht; er wird in 4 verschiedenen Größen vom Göttinger Elektro-Schaltwerk A.-G. für einen Einsatz von 40 bis 385 ccm gebaut. (Chem. Apparatur **11**. 146—47. 1924. Göttingen.) NEIDH.

Robert C. Frederick, *Neue Flasche zum Gebrauche am Soxhlet'schen Apparat.* Vf. verwendet Fläschchen aus dünnem Glase mit ebenem Boden (Durchmesser 6,8 cm), von da senkrecht aufsteigenden Wänden, mit starker Einschnürung zum Halse; Halsdurchmesser 2,7 cm, Höhe vom Boden bis zum oberen Ende des Halses, 5,5 cm. (Analyst **49**. 474. 1924. Greenwich, Royal Naval College.) RÜHLE.

W. J. Gooderham, *Mit einem Kondensator kombinierte Fraktionierkolonne.* Der Dampf der erhitzten Fl. steigt durch eine Röhre, die die Fraktioniereinsätze enthält, in eine hierzu konzentr. gelagerte Röhre, die durch einen gewöhnlichen Kühler gekühlt wird; am unteren Ende der mittleren Röhre ist eine Ausflußöffnung angebracht. (Journ. Chem. Soc. London **125**. 2197. 1924. South Kensington, Roy. Coll. of Sc.) HABERLAND.

A. Gutbier und Theo Payer, *Ein neuer Sublimationsapparat.* Der im Original abgebildete App. zur Sublimation von schwer flüchtigen, bei höheren Temp. leicht zersetzlichen oder reduzierbaren Stoffen oder Substanzen, die auch in der Nähe des Sublimationspunktes Fl. wie W., Säuren usw. hartnäckig zurückhalten, besteht aus einer in einem Schamotteofen untergebrachten Hartglasretorte u. zwei durch Kühler verbundenen Vorlagen. Das Ableitungsrohr ist mit Schamotte umkleidet; in das Rohr ist eine sich fest an die Wandungen anschmiegende Platinfolie gelegt, so daß das Rohr frei von Ansatz bleibt. Das Material der Stopfen ist Asbest mit Wasser-

glas. Das Rohr des die Vorlagen verbindenden Kühlers ist in der ersten Vorlage etwas nach oben gebogen. Durch den App. wird Gas gesaugt, das durch ein Sicherheitsventil eintritt. Das Zuleitungsrohr ist am Ende des Retortenhalses nach dem Platincylinder zu umgebogen; der Gasstrom drückt alle Dämpfe u. Sublimationsprodd. fort. Die Arbeitsweise wird an der Sublimation von $\text{Se}(4)\text{-oxyd}$ erklärt. (Chem.-Ztg. 48. 807—8. 1924. Jena, Univ.) JUNG.

Harper F. Zoller, *Organische Kältelösungen*. Vf. empfiehlt den Ersatz der üblichen Kältemischungen durch organ. Verbb. oder deren Lsgg., welche für sich in einer Eismischung abgekühlt werden. Als solche kommen Alkohole u. Glucose in Frage. Gegenüber den anorgan. Mischungen haben sie den Vorteil, daß sie in wss. Lsg. fast nicht ionisieren u. deshalb stark negativ geladen sind. Sie greifen Metalle nicht an, sind handlich, haben niederen Dampfdruck, so daß ihre Flüchtigkeit zu vernachlässigen ist. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1073—75. 1924. Detroit [Mich.]) GRIMME.

Paul E. Klopsteg, *Eine Notiz über die Ringmethode zur Messung der Oberflächenspannung*. Vf. stellt fest, daß bei der üblichen Methode, die Oberflächenspannung durch Herausziehen eines auf der Fl. liegenden Ringes zu messen, zu große Werte erzielt werden, daß jedoch mit anderen Methoden übereinstimmende Resultate erhalten werden, wenn man das Flüssigkeitsgefäß senkt u. den Ring festhält. (Science 60. 319—20. 1924. Central Scientif. Co.) BECKER.

F. Henning und W. Heuse, *Über ein Mikropyrometer mit spektraler Zerlegung und die optisch beobachteten Schmelzpunkte einiger Platinmetalle*. Nach allgemeinen theoret. Erörterungen über die Strahlungseigenschaften von Metallen wird ein Mikrospektralpyrometer u. seine Eichung beschrieben. Mit diesem Instrument werden die schwarzen Temp. der FF. von Pt, Pd, Rh, Ir gemessen. Schmelzendes Pt strahlt im sichtbaren Gebiet wie ein schwarzer Körper von 1810° , dessen Helligkeit für alle Wellenlängen um den Faktor 4,179 geschwächt ist. Sein F. kann als Fixpunkt für opt. Messungen dienen u. bei der Eichung von Pyrometerlampen als Ersatz für einen schwarzen Körper von bekannter Temp. verwendet werden. (Ztschr. f. Physik 29. 157—74. 1924. Charlottenburg, Physikal. Techn. Reichsanstalt.) BECK.

L. Bertiaux, *Apparat mit rotierender Anode zur elektrolytischen Schnellanalyse*. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 6. 257—64. 1924. — C. 1924. II. 2065.) BEHRLE.

G. C. Heringa, *Die Benutzung der Gelatine zum Aufkleben der Gefrierschnitte*. Ergänzung der früher (C. r. soc. de biologie 91. 671; C. 1924. II. 2188) beschriebenen Einbettungsmethode. (C. r. soc. de biologie 91. 951. 1924. Utrecht, Univ.) SPIEGEL.

Einar Westblad, *Eine Methode zur Fixierung und zum Einschluß mit Alizarin vitalgefärbter Objekte*. Als gutes Fixierungsmittel für mit Alizarin gefärbte Präparate ergab sich Kalkwasser. Als Einschlußmittel dient Cedernöl. (Zool. Anz. 59. 219 bis 223. Göteborg, Naturhist. Museum; Ber. ges. Physiol. 27. 39—40. 1924. Ref. RÖTHIG.) SPIEGEL.

W. A. Collier, *Ausschaltung des Wasserfehlers bei der Giemsa-Färbung durch Phosphatpufferung*. Bei Verwendung einer auf eine $[\text{H}^+]$ von $\text{pH} = 7,1$ in molarer Konz. von etwa $\text{m}/50$ eingestellten Phosphatpufferung ist man völlig unabhängig von der Beschaffenheit des W. — Während sonst zur Erzielung einer wirklich guten Azur-Eosin-Methylenblaufärbung absol. neutrales dest. W. erforderlich ist, gibt nach obiger Methode jedes beliebige käufliche dest. W. gute Färbungen. Die genaue Herst. der Lösung wird angegeben. (Dtsch. med. Wchschr. 50. 1325. 1924. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.) FRANK.

B. D. H. Watters, *Über den Austritt der Strahlung aus dem Quarzquecksilberbogen während der Periode nach dem ersten Zünden*, Vf. bestimmt die Spannung, Stromstärke u. Farbtiefe bei einer Quecksilberlampe im Verlauf der ersten 8 Min.

nach der Zündung. Die Farbtiefe, welche durch die Schwärzung eines AgCl-Papieres während einer Belichtungszeit von 30 Sek. gemessen wurde zeigte bei kleinen Spannungen (119 V.) sofort nach dem Zünden einen Höchstwert, welcher nach einer Min. Brenndauer auf ein Minimum herabging, dann wieder anstieg ohne das Maximum am Anfang wieder zu erreichen u. nach 8 Min. konstant blieb. Bei höheren Spannungen (160 V.) dagegen überschritt der Endwert den Anfangswert, nachdem auch hier ein Minimum durchlaufen worden war. Die Spannung zeigt nach der Zündung den tiefsten Wert, um dann langsam anzusteigen, wobei nach 8 Min. eine Konstanz erreicht wurde. Dagegen zeigte die Stromstärke das umgekehrte Verb. Aufnahme des Spektrums zeigte ebenfalls erst nach 8 Min. Brenndauer eine vollständige Entwicklung der Linien. (Philos. Magazine [6] 48. 527—34. 1924. Middlesex Hospital.)

BECKER.

William C. Bray und **Harry East Miller**, *Die Einstellung von Thiosulfatlösung nach der Permanganat-Jodid- und der Dichromat-Jodidmethode.* Bei Best. der Konz. von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lsg. nach der Permanganatmethode (KMnO_4 war gegen $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ eingestellt) u. nach der Dichromatmethode (vgl. VOSBURGH, Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2120; C. 1923. II. 219) zeigte sich, daß beide Methoden innerhalb 0,1% übereinstimmen. Die Menge des bei der Rk. zwischen KMnO_4 , KJ u. Säure ausgeschiedenen J_2 bleibt konstant, wenn das Vol. der Lsg. u. die KJ- u. Säuremengen innerhalb weiter Grenzen variiert werden, das beweist, daß dabei keine Nebenrkk. stattfinden. Bei der entsprechenden Dichromatrk. müssen hingegen die von VOSBURGH angegebenen Bedingungen, insbesondere bei Ggw. von O_2 streng eingehalten werden. Nur wenn die KJ-Lsg. zuletzt zugegeben wird, dürfen die Säure- u. KJ-Konz. innerhalb enger Grenzen variiert werden. Wird zuletzt $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ zugesetzt, so wächst der durch O_2 verursachte Fehler sehr schnell mit der Konz. von KJ u. Säure, u. zwar kann der Fehler 0,4% betragen unter Bedingungen, unter denen die Permanganatmethode fehlerfrei verläuft. Wahrscheinlich ist die eingangs erwähnte Abweichung von 0,1% zwischen den beiden Methoden schon einem O_2 -Einfluß auf die Dichromat-Jodidrk. zuzuschreiben. Zur Erklärung der großen Wrkg. des O_2 wird angenommen, daß eine Zwischenverb. durch Rk. von O_2 , J' u. Cr_2O_7 gebildet wird, die mit Jodid in saurer Lsg. J_2 u. mit Dichromat O_2 bildet. Solche Eigenschaften besitzen Peroxyde oder Peroxysäuren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2204—11. 1924. Berkeley [Cal.], Univ.)

JOSEPHY.

L. Herboth, *Erfahrungen über den Gebrauch der Amidosulfonsäure als Ursubstanz in der Maßanalyse.* Die nach der Vorschrift von K. A. HOFMANN (Lehrb. d. anorgan. Ch. 4. Aufl. S. 174 [1922]) durch Sättigen einer konz. Lsg. von NH_4OH , HCl mit SO_2 zu erhaltende *Amidosulfonsäure* läßt sich, mit Dimethylaminoazobenzol als Indikator, an Stelle von Na_2CO_3 als Urtitersubstanz zur Einstellung von $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. verwenden. Die Abweichungen, die bei Verwendung anderer Indikatoren (Methylrot, Phenolphthalein, Rosolsäure) erhalten werden, sind so klein, daß sie für die Praxis nicht in Betracht kommen. Zur Einstellung einer $\frac{1}{100}$ -n. Lauge empfiehlt es sich, bei Verwendung von Jodeosin, etwas überzutitrieren u. dann auf schwache Rosafärbung zurückzutitrieren. Zum Nachweis der Amidosulfonsäure können folgende Rkk. dienen: beim Erwärmen der wss. Lsg. mit NaOH B. von NH_3 ; wss. Lsg. + BaCl_2 gibt das in verd. HCl unl. Ba-Salz; wss. Lsg. + HgNO_3 gibt Nd. von Hg-Verbb. (Arch. der Pharm. 262. 517—19. 1924. Göttingen, Univ.)

W. Manchot und **F. Oberhauser**, *Bromometrische Bestimmungen.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 357; C. 1924. II. 2576.) Vff. teilen neben einigen neuen Bestst. Nachträge u. Ergänzungen früherer Veröffentlichungen mit. Als bromometr. Maßf. in salzsaurer Lsg. wird anstelle der mit Bicarbonat hergestellten Arseniklsg. eine salzsaure Lsg. von As_2O_3 empfohlen, die an Haltbarkeit jener ebenbürtig ist. Die Lsg. von Br in 20%ig. HCl kann meist zweckmäßiger durch

eine 0,1-n. Br.-Lsg. in etwa 1-n. KBr ersetzt werden, besonders dann, wenn saure Lsgg. stören (vgl. MANCHOT u. STEINHÄUSER, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 138. 304; C. 1924. II. 2189). Zur Best. der Jodzahl ist jedoch die salzsaure Br.-Lsg. brauchbarer. Auch die mit gereinigten Eg. hergestellte Br.-Lsg. in Eg. ist für letzteren Zweck gut geeignet. Gemeinsam mit H. Wettstein wurden Bromspannungsmessungen von Bromlsgg. ausgeführt, als deren prakt. Ergebnis die Bestätigung der Erfahrungstatsache gefunden wurde, daß die Lsg. von Br in n.-KBr für den prakt. Gebrauch am meisten in Betracht kommt. Alkal. Br.-Lsgg. kann man je nach Bedarf durch Vermischen der Lsg. von Br in KBr mit der doppelt-theoret. Menge $\frac{1}{2}$ -n. NaOH herstellen. Gegen die Anwendung von Bromatlg. haben Vf. aus Gründen der Schnelligkeit u. Sicherheit Bedenken. Als Indicatoren haben sich *Indigokarmin* u. die Mischung mit *Styphninsäure* bewährt.

Als einfachste u. schnellste aller Fe-Bestst. empfehlen Vf. die rein bromometr. in folgender Ausführung: Eine 0,1-n. Br.-Lsg. wird mit etwa $\frac{1}{2}$ -n. NaOH versetzt. Dann läßt man die reduzierte Ferrosalzlsg. unter die Oberfläche der Mischung einfließen, säuert an, gibt überschüssige arsenige Säure hinzu u. titriert deren Überschuß nach Zusatz von Phosphorsäure mit Br zurück. Man verwendet als Red.-Mittel SO_2 oder besser gefälltes Cd. — *Nitrite* lassen sich durch Br in Ggw. von NaHCO_3 in 5 Min. quantitativ oxydieren: $\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 = \text{NaNO} + 2\text{HBr}$. Um ein Austreiben von Br durch die CO_2 zu verhindern, kann man alkal. arsenige Säure im Überschuß zufügen, ansäuern u. bis zum Äquivalenzpunkt titrieren. — Bei der Titration von *Sb*, die wie bei arseniger Säure vor sich geht, hat man der Lsg. Seignettesalz zuzusetzen. Außerdem empfiehlt sich die Anwendung von überschüssigem Br u. dann Rücktitration, weil die letzten Reste der Antimonigen Säure nur langsam durch Br oxydiert werden. — Bei der Best. des *Sn* durch Oxydation des SnCl_2 mit Bromkaliumbromid verschwindet der Indicator Indigokarmin zunächst u. erscheint kurz vor dem Endpunkt plötzlich wieder. — Zur direkten Best. alkal. H_2O_2 -Lsgg. gibt man das H_2O_2 zu der Hypobromitmischung. Nach der O_2 -Entw. säuert man an u. titriert das auftretende Br zurück. — Nach der früher mitgeteilten bromometr. Pb-Best. läßt sich analog auch *Ba* bestimmen. Es bedarf keiner eingestellten Chromatlg., wenn man die im Nd. gebundene Chromsäure bestimmt. — *MnO₂*, *PbO₂*, *Chromsäure* u. unl. *Chromate* lassen sich unter Vermeidung des lästigen Destillierens mit HCl bestimmen. Man gibt MnO_2 zur abgemessenen Menge überschüssiger arseniger Säure, setzt 0,5–1 g KBr sowie 30–40 ccm konz. HCl zu u. erwärmt auf 50–70°, bis das Superoxyd völlig gel. ist. Nach dem Abkühlen wird die Arsenige Säure mit Br titriert. Bei Ggw. von Fe setzt man etwas Natriumphosphat oder H_3PO_4 zu. — Reiner *Harnstoff* läßt sich nach der für NH_3 mitgeteilten Methode bestimmen, doch läßt man Hypobromit etwas länger (10–15 Min.) einwirken. — *Hypochlorite* fügt man zur alkal. gemachten arsenigen Säure u. titriert nach dem Ansäuern den Überschuß der arsenigen Säure mit Br zurück, was der Endpunktbest. durch Tüpfeln nach PENOT vorzuziehen ist. Diese rein bromometr. Methode, die für die Wertbest. des Chlorkalk von Wichtigkeit ist, vermeidet teure Reagentien u. wird durch Chlorate u. Ferrisalze nicht beeinflusst. — *Thiosulfat* kann mit Br quantitativ oxydiert werden; bei stärkeren Konz. arbeitet man jedoch besser in alkal. Lsg. u. verfährt wie bei der Best. von *schwefliger Säure* in alkal. Lsg., indem man unter die Oberfläche einer Hypobromitlg. die schweflige Säure oder Sulfitlg. einfließen läßt. Ebenso lassen sich H_2S u. alkal. *Sulfitlsgg.* nach diesem Prinzip bestimmen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 40–50. 1924. München, Techn. Hochsch.) HORST.

S. P. L. Spørensen und K. Linderstrøm-Lang, *Über die Bestimmung und den Wert von π_0 bei elektrometrischen Messungen von Wasserstoffionenkonzentrationen*. Vf. beabsichtigten eine Klärung folgender Fragen: 1. Ist bei Bestst. von $[\text{H}^+]$ durch

Messung des Potentials gegen die Pt-H₂-Elektrode der 0,1-n., der n., der 3,5-n., der gesätt. KCl-HgCl-Hg-Elektrode oder einer noch anderen der Vorzug zu geben? 2. Wie wird am besten das Diffusionspotential eliminiert? 3. Welcher Wert von π_0 soll als Norm angenommen werden, wenn man π_0 definiert als die EK. einer Zelle, deren einer Pol die 0,1-n. HgCl-Elektrode u. deren anderer Pol die Pt-H₂-Elektrode in einer an H' n. Lsg. bei einem H₂-Druck von 1 at bei 18° ist, unter Ausschaltung des Diffusionspotentials? Zu dem Zweck wurden die EKK. der verschiedenen HgCl-Elektroden, die sich bei einigermaßen sorgfältiger Herst. u. Behandlung monatelang konstant halten, gemessen u. ihre Temperaturkoeffizienten bestimmt; auch mit der Chinhydronelektrode wurden Verss. angestellt. Die verschiedenen Methoden zur Elimination des Diffusionspotentials wurden experimentell geprüft. Ferner enthält die Arbeit ausführliche Betrachtungen über die Unterschiede von Ionenkonz. u. Aktivitäten. Die Ergebnisse führen zu nachstehenden Normierungsvorschlägen, die sich teilweise mit denen von CLARK (The Determination of Hydrogen Ions, 2. Aufl.) decken: Es ist scharf zu unterscheiden zwischen Konz. u. Aktivitäten von H', zweckmäßig auch in den Beziehungen c_H , p_H u. π_0 einerseits u. a_H , p_{a_H} u. a_{π_0} andererseits. Als Standardwert für π_0 wird 0,3380 V, für a_{π_0} 0,3357 V. vorgeschlagen; bei der Definition von a_{π_0} tritt an Stelle der konz. 1,0-n. die Aktivität 1,0-n. für H'. Die Abhängigkeit von π_0 von der Temp. wird entsprechend den Angaben von CLARK (l. c.) angenommen. Bei Verwendung anderer als der 0,1-n. KCl-Calomelektrode empfiehlt sich Umrechnung auf diese; die Größe des Korrektionsterms α für die n. u. 3,5-n. Calomelektrode bei verschiedenen Temp. ist in einer Tabelle zusammengestellt. Die gesätt. KCl-HgCl-Elektrode ist nur als Arbeitselektrode zu verwenden u. unmittelbar vor oder nach den Messungen mit einer Elektrode von bekanntem Potential zu vergleichen. Auch für die Chinhydronelektrode werden Umrechnungszahlen angegeben. Das Diffusionspotential wird am besten nach der Extrapolationsmethode von BJERRUM (Ztschr. f. physik. Ch. 53. 428 [1905]) eliminiert. Bei Präzisionsmessungen verwendet man mehrere HgCl-Elektroden u. prüft deren Potential u. Konstanz mit einer frisch hergestellten gleichartigen Elektrode oder vorteilhafter mit einer H₂-Elektrode in 0,01-n. HCl + 0,09-n. KCl als Elektrolyt. Schließlich wird bzgl. des Vorzeichens für Potential u. Korrekturen die von der Deutschen Bunsengesellschaft angegebene Regelung zur allgemeinen Annahme empfohlen. (C. r. du Lab. Carlsberg 15. Nr. 6. 1924. 40 S.)

HERTER.

Erich Müller und Harald Aarflot, *Potentiometrische Bestimmungen mit Mercurosalzen*. Mit einer *Mercuroperchlorat*lg., die leicht frei von Mercurisalzen hergestellt werden kann, lassen sich *Chloride* u. *Bromide* an einer elektrolyt. verquecksilberten Pt-Elektrode genau potentiometr. bestimmen. Die Umschlagspotentiale sind für Cl +0,32, für Br +0,29 V gegen die Normal-Calomelektrode. Auch mit *Jodiden*, *Cyaniden* u. *Rhodaniden* lassen sich Titrations ausführen, die dann genau sind, wenn man die Lsgg. zum Mercuroperchlorat zulaufen läßt. Umgekehrt treten Fehler bis zu 0,8% u. beim Cyanid noch größere Abweichungen auf. Der Zerfall von Hg₂J₂ in HgJ₂ u. Hg ist für den Endeffekt nicht ausschlaggebend, welcher stets so ist, als ob die Rk. $Hg_2^{2+} + 2J^- = Hg_2J_2$ stattgefunden hätte. Dasselbe gilt für Cyanide u. Rhodanide. Chloride lassen sich auch mit Mercuriperchlorat potentiometr. titrieren. Das Umschlagspotential liegt für Mercuriperchlorat bei +0,41 (für Mercuroperchlorat bei +0,32). Mercurio u. Mercuri mit Chlorid nebeneinander zu bestimmen, ließ sich nicht verwirklichen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 874—78. 1924. Dresden.)

HORST.

Stephan G. Simpson, *Ein Mischindicator für Carbonat-Dicarbonattitrations*. Vf. empfiehlt als Indicator eine Lsg. aus 1 Teil *Kresolrot* u. 6 Teilen *Thymolblau*, welche bei Ggw. von Na₂CO₃ von Blau in Rot ausschlägt u. bei weiterem Säure-

zusatz in Orangegelb übergeht, so daß man weiter gegen Methylorange etwa vorhandenes NaHCO_3 titrieren kann. Für letzteren Zweck eignet sich jedoch noch besser als Indicator *Bromphenolblau*, welches von Blau in Rot umschlägt. Man titriert zunächst das Na_2CO_3 bis zum Umschlagen in Rot mit Thymolblau-Kresolrot (0,03 g Thymolblau + 1,42 ccm 0,05-n. NaOH verd. auf 25 ccm gemischt mit 0,01 g Kresolrot + 0,58 ccm 0,05-n. NaOH verd. auf 25 ccm), gibt dann einige Tropfen Bromphenolblau (0,02 g + 0,66 ccm, 0,05-n. NaOH verd. auf 25 ccm) hinzu u. titriert NaHCO_3 bis zum Umschlag Blau in Rot. (Ind. and Engin. Chem. 16. 709. 1924. Cambridge [Mass.].) GRIMME.

K. Josephson und K. Sjöberg, *Zur Mikrobestimmung des Phosphors organischer Substanzen*. Die Zerstörung der organ. Substanz unter gleichzeitiger Überführung des P in Phosphorsäure erfolgt durch die Zusammenwrgk. von konz. H_2SO_4 u. H_2O_2 , alle übrigen Einzelheiten werden nach den Vorschriften LIEBS unter Anwendung der Pregl'schen Mikroapparatur ausgeführt. Analyse: Die abgewogene Substanz wird in einem Kolben, in dem nachher auch P als Ammoniumphosphormolybdat gefällt wird, mit 1 ccm reiner konz. H_2SO_4 übergossen, nach dem Erhitzen zum beginnenden Sieden mit 2 oder 3 Tropfen reinem Perhydrol zers., nochmals zum Sieden erhitzt u. H_2O_2 zugegeben bis zur vollständigen Entfärbung. Die Fällung des P erfolgt nach bekannter Methode. Die gegen die Vorschriften von LIEB veränderte Säurekonz. hat, wie Vf. an einer Reihe von Analysenwerten zeigen, keinen Einfluß auf die Zus. des Ammoniumphosphormolybdats, so daß der von LIEB gegebene Phosphorfaktor 0,014524 ($\log F = 0,16209 - 2$) auch bei diesen Analysen angewandt werden kann. (Svensk. Kem. Tidskr. 36. 267—72. 1924. Stockholm, Hochsch.) ZANDER.

Lewis Reeve, *Eine neue Methode zur Mikrogasanalyse*. Es wird eine Apparatur angegeben zur Best. von O_2 , CO_2 , CO , H_2 , KW-stoffen u. *Formaldehyd* bei einem Gesamtgasvol. von 0,005—0,05 ccm. Anwendung von Hähnen ist völlig vermieden, die Pipette ist oben durch ein mit Hg gefülltes U-Rohr verschlossen. Die Best. von CO_2 geschieht durch Überführung der gemessenen Gasmenge in ein Zylinderchen über Hg, Absorption durch Einführen eines kleinen Stückchens von festem KOH u. neue Messung des Vol. Die im Eudiometer maximal zur Explosion zu bringende Gasmenge beträgt ca. 0,0075 ccm, entsprechend 0,001 ccm CO oder H_2 . Bzgl. der konstruktiven Einzelheiten der Apparatur u. ihrer Handhabung muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1946—54. 1924. London, King's Coll.) HERTER.

Elemente und anorganische Verbindungen.

H. Bahr und W. v. d. Heide, *Schnellbestimmung von Schwefel, besonders in Kohlen*. Das Verf. beruht darauf, daß die Kohle mit Al-Grieß u. BaO briquettiert u. entzündet wird. Die Schmelze enthält den gesamten S als Sulfid; der mit HCl entwickelte H_2S wird in Cd-Acetatlg. aufgefangen u. CdS mit J u. Thiosulfat titriert. Die Schmelze enthält Al_2O_3 , BaO , BaS , BaC , AlC , Al-Ba-Legierung, C bezw. verkockte organ. Substanz. Ob sie auch Nitrid enthält, ist noch nicht festgestellt. Das Verf. ist auch geeignet zur Best. von S in *Pyrit* u. *Gips*. Für Koks arbeitet das Verf. nicht zuverlässig. Die Ggw. von Feuchtigkeit ist notwendig. Bei Steinkohlen ergab Zumischung von Eschkamischung richtige Werte bis auf eine Ausnahme. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 848—51. 1924. Clausthal.) JUNG.

Nobuji Sasaki, *Neue maßanalytische Bestimmung von Jodiden*. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß das Jodid in genügend saurer Lsg. durch überschüssiges $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in freies Jod u. das Bichromat seinerseits durch überschüssiges Ferrosalz in Chromisalz schnell u. vollständig umgesetzt wird, während die Rk. zwischen dem Jod u. dem Ferrisalz bei Ggw. von Ferrosalz, sowie auch die

zwischen dem freien Jod u. dem Ferrosalz nur äußerst langsam vor sich geht. Der Zusatz von Ferrosalz erfolgt 10—60 Sek. nach Zugabe der Bichromatlg. Hierauf erfolgt sofort die Titration mit Thiosulfat. Auf diese Weise kann man 1 mg-Äquivalent Jodid bei Ggw. gleicher Mengen Bromid u. 80fach so großer Mengen Chlorid genau bestimmen. Die Wirkungsdauer des Bichromats muß in diesen Fällen möglichst kurz bemessen sein. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. **139**. 394—96. 1924. Kyoto, Univ.)

GOTTFRIED.

P. Fleury und H. Levaltier, *Untersuchungen über die Kjeldahlsche Stickstoffbestimmung und ihre Modifikationen*. II. (I. vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] **29**. 137; C. 1924. I. 1835.) Mit der beim Cascin erprobten Aufschlußmischung, 5 cem reine H_2SO_4 , 15 cem H_3PO_4 , von 60° Bé., 5 g K_2SO_4 , wurde die Anwendbarkeit des Verf. auf eine Reihe anderer Stoffe erprobt. Es zeigten sich leicht (in $< \frac{1}{2}$ Stde.) aufschließbar *Dimethylamin (HCl-Salz), Anilin, Saccharin, Phenacetin, Harnstoff, Harnsäure, Kaffein, Amygdalin, Bakankosin*; schwer, aber selten in $> \frac{1}{2}$ Stdn. aufschließbar *Kreatin, Skatol, Isatin, Chinin (bas. Sulfat), Piperazinhydrat, Morphin (HCl-Salz), Brucin (neutrales Sulfat), Strychnin (desgl.), Betain (HCl-Salz), Cholin (HCl-Salz), Atropin (neutrales Sulfat), Tyrosin, Pyridin*; aufschließbar bei Ggw. von Benzoesäure (ca. 2 Stdn.) *NaNO₃, Benzonitril, Oxime von Benzophenon u. Aceton, Benzolazobenzol, Piperidin*, nach Red. mit Zn *Pikrinsäure, m-Dinitrobenzol, Phenylhydrazin, Mannosehydraton, Glucosazon*, durch Kombination beider Reduktionsmethoden *Semicarbazid u. Semicarbazone*. Keinen vollständigen Aufschluß erhielt Vf. bei *Antipyrin u. Pyramidon*; am besten wirkte das Verf. hier noch bei Ggw. von Benzoesäure. Es werden noch Ausführungsvorschriften für die verschiedenen Modifikationen gegeben. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **30**. 265—72. 1924. Paris, Fac. de Pharm.)

SPIEGEL.

Friedrich L. Hahn und Hans Wolf, *Die Trennung von Arsen und Antimon durch Destillation*. Die Ursache des Mitübergehens von Sb bei der Trennung von As u. Sb ist nach den Unterss. der Vff. nicht in der Methode zu suchen, sondern in der mangelnden Vollkommenheit der bisher verwandten Apparatur begründet. Wenn der Dest.-Kolben auf einem Drahtnetz stehend mit großer tiefstehender Flamme erhitzt wurde, konnten aufspritzende Teile der Lsg., die an der oberen überhitzten Kolbenwand eintrockneten, leicht Veranlassung geben, daß Antimonchlorid im Dampfstrom mitgerissen wird. Verwendet man den von den Vff. vorgeschlagenen u. von der Firma O. E. KOBÉ, Marburg, lieferbaren Kolben mit Destilliereinsatz (Figur im Original), so kann in kurzer Zeit das gesamte As ohne große Vorsicht überdest. werden u. ohne daß Sb mit in das Destillat gerissen wird. Als Red.-Mittel wurde Hydrazinsulfat verwandt. Zur Erleichterung der Dest. können verschiedene Stoffe, auch $MgCl_2$ u. $CaCl_2$, dienen. Trotz des starken Gehalts an HCl oxydiert sich die As-Lsg. allmählich, wie quantitative Verss. darlegten. Zur Trennung dest. man in etwa $\frac{1}{2}$ Stde. 80—90 cem Fl. über, die dann das gesamte As enthält. Sb drang in den meisten Fällen kaum bis ins Innere des Destilliereinsatzes ein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1858—60. 1924. Frankfurt a. M. Univ.)

HORST.

Edward Mortimer Crowther und Wallace Stanley Martin, *Die volumetrische Bestimmung der Gesamtkohlensäure in verdünnten Lösungen von Calciumdicarbonat oder in harten Leitungswässern*. Der Gehalt von Wässern an Dicarbonat läßt sich leicht durch Titration mit Säure unter Verwendung von Methylrot als Indicator bestimmen, das freie CO_2 nur als Differenz von Gesamt- CO_2 u. Dicarbonat. Die Best. des Gesamt- CO_2 geschieht nach TREADWELL (Quantitative Analyse, 9. Aufl. 1921, S. 509) durch Versetzen mit einem Überschuß von $Ba(OH)_2 + BaCl_2$ u. Titration des überschüssigen $Ba(OH)_2$ mit HCl gegen Phenolphthalein. Nach JOHNSTON (Journ. Americ. Chem. Soc. **38**. 947; C. **1916**. II. 690) erhält man genaue Werte

nur, wenn nur Alkalimetalle zugegen sind. Vff. fanden, daß in hartem Leitungswasser u. in Lsgg. von $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ohne Salzzusatz gänzlich ungenügende Werte erzielt werden, mit Salzzusatz genaue auch erst nach ca. 3-std. Stehen der Fl. nach Zusatz des Reagens. Sie führen als wahrscheinlichen Grund an, daß die frisch gefüllten Erdalkalicarbonate leichter l. sind als nach längerem Stehen. Sie konnten 10 Min. nach Zusatz des Reagens genaue Resultate erzielen, wenn sie der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - CaCl_2 -Lsg. etwas festes CaCO_3 zusetzten, wodurch ein schnelles „Altern“ des entstehenden Nd. erreicht wird. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1937—39. 1924. Harpenden.)

HERTER.

Th. Döring, *Fortschritte auf dem Gebiete der Metallanalyse im Jahre 1923.* (Chem.-Ztg. 48. 525—26. 557—58. 589—90. 609—10. 634—36. 677—78. 747—48. 777—80. 786—87. 1924.)

JUNG.

I. M. Kolthoff und O. Tomiček, *Die Anwendung von Titanochlorid bei potentiometrischen Titrationsen. II. Reinheit, Darstellung und Einstellung der Titrationsflüssigkeit.* (I. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 768; C. 1924. II. 2776.) Die Handelsprodd. von TiCl_3 sind stets Fe-haltig. Zur Darst. Fe-freier Lsgg. wurde die Lsg. von techn. TiCl_3 in Eiskochsalzkühlung mit HCl-Gas gesätt., u. bei tiefer Temp. gehalten, bis sich möglichst viel $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in violetten Krystallen ausgeschieden hat, was 1—2 Tage dauert. Die Krystalle werden so schnell wie möglich abgesaugt u. mit eiskalter HCl gewaschen. Das so dargestellte $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ enthält so wenig Fe, daß dieses bei den Titrationsen ganz vernachlässigt werden konnte. In Lsgg. techn. Prodd. läßt sich der Nachweis von Fe sehr leicht führen: die Lsg. wird gekocht, mit HNO_3 oxydiert, in den abgekühlten Lsgg. entsteht mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in Fe-freien Lsgg. braunes $\text{TiFe}(\text{CN})_6$, bei Ggw. von Fe färben sich Fl. u. Nd. grün oder grünblau, mit KSCN wird die bekannte Rotfärbung erhalten. Der Fe-Gehalt kann quantitativ durch potentiometr. Titration mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bestimmt werden, indem man die mit HCl verd. TiCl_3 -Lsg. aus einer Bürette zur $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. zufließen läßt. Bichromat wird durch Titanosalz zu Chromisalz reduziert, während gleichzeitig der Überschuß des Bichromats Ferro- zu Ferrisalz oxydiert, dieses wird aber nach vollständiger Red. des Bichromats von Titanosalz wieder zu Ferro reduziert. Es werden also bei Fe-haltigen Lsgg. 2 Potentialsprünge, einer nach der Red. von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u. einer nach der Red. von Fe^{III} , auftreten. Aus dem Verbrauch an TiCl_3 zwischen den beiden Sprüngen ergibt sich der Fe-Gehalt. Die meisten Handelsprodd. sind auch noch mit H_2S verunreinigt. — Die sauren Lsgg. des reinen TiCl_3 sind, wenn sie vor Oxydation geschützt werden, ziemlich beständig. Ein App. zur Ausführung potentiometr. Titrationsen mit stark sauren TiCl_3 -Lsgg. unter Vermeidung von Luftoxydation u. Gummischläuchen, die von den sauren Lsgg. angegriffen werden, ist beschrieben u. gezeichnet. Zur Einstellung der Titrationsfl. eignen sich am besten $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Bei Ggw. von Fe in der TiCl_3 -Lsg. erhält man mit $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ nur einen Potentialsprung, dieser entspricht dem ersten mit Bichromat, mit Ferriammoniumsulfat wird ebenfalls nur ein Sprung erhalten, dieser entspricht aber genau dem zweiten mit Bichromat. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 775—83. 1924.)

JOSEPHY.

O. Tomiček, *Die Anwendung von Titanochlorid bei potentiometrischen Titrationsen. III. Die Bestimmung oxydierender Anionen.* (II. vgl. vorst. Ref.) Vorausgeschickt wird, daß alle Titrationsen zur Vermeidung der Oxydation durch die Luft in CO_2 -Atm. ausgeführt wurden. Permanganat kann nicht mit TiCl_3 titriert werden, weil der Gehalt der Lsg. an HCl zu groß ist, auch nicht bei Zusatz großer Mengen N-Acetat. Bichromat läßt sich gut mit TiCl_3 titrieren (vgl. vorst. Ref.). Am Äquivalenzpunkt beträgt der Potentialsprung bei 0,025 cem 0,1-n. TiCl_3 -Lsg. bei gewöhnlicher Temp. 600 mV. Bei 50—60° wird das Potential schnell wieder konstant, bei gewöhnlicher Temp. dauert es einige Min. Die Bichromatlg. braucht vor der

Titration nicht mehr angesäuert zu werden. Der Wert des Potentials, bei dem der Sprung erfolgt, hängt von der Acidität der Lsg. ab. — $K_3Fe(CN)_6$ eignet sich ebenfalls zur Normierung der $TiCl_3$ -Lsg., die Titration ist bei gewöhnlicher Temp. auszuführen. Innerhalb weiter Grenzen ist die Acidität ohne Einfluß auf die Ergebnisse. Der Sprung beträgt bei 0,025 cem 0,1-n. $TiCl_3$ -Lsg. 50—60 mV, doch ändert sich das Potential, wahrscheinlich infolge B. wl. Komplexsalze, nur langsam. In tartrathaltiger Lsg. beträgt das Potentialgefälle 0,272 V. Bei Unters. von *Ammoniumvanadat* fand Vf., daß sich dieses wie mit Ferrosalz auch mit Titanosalz titrieren läßt. Beim ersten Sprung ist vierwertiges Vanadylsalz gebildet. Dann setzt man Tartrat zu u. red. jetzt bei 50—60° weiter bis zu dreiwertigem Vanadium. Der erste Sprung tritt etwa bei 280 mV, mit Fe-haltiger Lsg. bei 540 mV ein, der zweite bei —120 mV bei 50—60°. Bei Fe-haltiger $TiCl_3$ -Lsg. treten 3 Potentialsprünge auf. — Im Gegensatz zu WILLARD u. FENWICK (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 928; C. 1924. I. 503) findet Vf., daß sich *Molybdat* sehr genau mit $TiCl_3$ titrieren läßt, wenn die Best. in saurer Lsg. bei 75—85° vorgenommen wird. Phosphat stört dabei. — Bei Titration der Halogenate mit $TiCl_3$ konnte Vf. die Resultate von HENDRIXSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 45. 2013; C. 1924. I. 2388) bestätigen. Diese Bestst. wurden ohne CO_2 ausgeführt. Bei Titration von JO_3' in mit HCl angesäuerter Lsg. treten 3 Potentialsprünge auf, erst wird HJO_3 zu HJO red., dann diese zu J_2 , das weiter zu HJ red. wird. — Die Titration von *Selenit* wird am besten bei 50—60° ausgeführt, dabei ist eine HCl-Konz. von wenigstens 10% (vgl. WILLARD u. FENWICK, l. c.) erforderlich u. Ggw. von NaCl wirkt günstig. Mit seleniger Säure werden Ferri- u. Cuprisalze gleichzeitig reduziert. Nitrite, Nitrate u. Persalze mit Titanosalzen zu titrieren, gelang nicht. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 784—97. 1924.)

JOSEPHY.

O. Tomiček, *Die Anwendung von Titanochlorid bei potentiometrischen Titrationen.*

IV. *Die Bestimmung oxydierender Kationen.* (III. vgl. vorst. Ref.) Fe^{III} läßt sich bei 55—60° sehr gut u. schnell potentiometr. mit $TiCl_3$ titrieren, sowohl in saurer Lsg. als auch bei Ggw. von Rochellesalz. H_3PO_4 stört dabei nicht. Fluorid erniedrigt das Oxydationspotential. In Ggw. von viel Fluorid werden keine guten Resultate mehr erhalten. In reiner, saurer Lsg. wird zur Titration von $CuSO_4$ zu viel $TiCl_3$ gebraucht. Die Resultate sind gut, wenn bei Zimmertemp. in Ggw. von KCNS titriert wird. KCNS kann auch durch KJ ersetzt werden. Bei Ggw. von Rochellesalz allein wird zu viel $TiCl_3$ verbraucht, hier verbessert KJ die Ergebnisse, während KCNS störend wirkt. — Bei 90—95° läßt sich 5-wertiges Sb in saurer Lsg. genau mit $TiCl_3$ titrieren, sogar bei Ggw. von H_3AsO_4 . — Uranylalze werden durch Titanochlorid quantitativ zu Uranosalzen red. Sowohl in saurer Lsg. wie bei Ggw. von Rochellesalz ist die Best. bei 55—65° genau. Die HCl-Konz. soll 2% nicht überschreiten. Der Potentialsprung ist am größten in Ggw. von Rochellesalz. Sämtliche Titrationskurven sind im Original einzusehen. Besondere Sorgfalt muß darauf verwandt werden, die Lsg. vor Luft zu schützen. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 798—807. 1924.)

JOSEPHY.

O. Tomiček, *Die Anwendung von Titanochlorid bei potentiometrischen Titrationen.* V. *Die Bestimmung verschiedener Oxydationsmittel nebeneinander.* (IV. vgl. vorst. Ref.) Wenn ein Gemisch zweier Oxydationsmittel mit verschiedenen Oxydationspotentialen mit einem Reduktionsmittel titriert wird, so wird zuerst das stärkere u. dann das schwächere Oxydationsmittel reduziert, u. zwar ist die Red. des ersten vollständig, bevor die des zweiten beginnt, wenn der Unterschied zwischen den Oxydationspotentialen groß genug ist (400—500 mV). Mit $TiCl_3$ ließen sich folgende Oxydationsmittel nebeneinander titrieren: Cr_2O_7'' u. Fe^{III} , VO_3' u. Fe^{III} , Cr_2O_7'' , VO_3' u. Fe^{III} , Cr_2O_7'' u. $Fe(CN)_6'''$, Fe^{III} u. Cu (auch in Ggw. von Cr_2O_7''),

Fe⁺⁺⁺ u. Uranylsalze, Fe⁺⁺⁺ u. Sb^v, Cu⁺⁺ u. Sb^v in Ggw. von Tartrat u. KJ. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 808—15. 1924.) JOSEPHY.

Oldřich Tomiček, *Anwendung von TiCl₃ in der potentiometrischen Titration*. Vf. gibt eine Zusammenfassung seiner Arbeiten (vgl. vorst. Ref.) (Chemické Listy 18. 210—20. 233—42. 1924.) STOJANOVÁ.

I. M. Kolthoff, *Die Titration von Ferri- und Cuprisalzen gesondert und nebeneinander und in Gegenwart von Antimon mit Titanochlorid*. (Vgl. vorvorst. Ref.) Wird Ferrisalz bei Zimmertemp. in Ggw. von Rhodanid als Indicator mit TiCl₃ titriert, so werden auch in CO₂-Atm. 1—2% TiCl₃ zu viel gebraucht. Gute Resultate werden erhalten, wenn man kurz vor dem Endpunkt 1—2 Min. nach der Zugabe jedes Tropfens auf den Farbumschlag wartet. Bei 50—60° kommt man schneller zum Ziel, direkt vor dem Endpunkt muß die Titrationsfl. tropfenweise zugesetzt werden. Cuprisalze lassen sich gut nach der Methode von RHEAD (Journ. Soc. Chem. Ind. 89. 1491 [1906]) mit Titanosalzen titrieren. In Ggw. von Cuprisalzen erwies sich zur Titration von Ferrisalzen als geeigneter Indicator *Mekonsäure*; Cu⁺⁺ kann dann jodometr. bestimmt werden. Die Ggw. von Sb^v stört weder die Titration von Fe⁺⁺⁺, noch die von Cu⁺⁺, noch ihre Best. nebeneinander, da bei Zimmertemp. Sb^v nur langsam durch TiCl₃ red. wird. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 43. 816—22. 1924. Utrecht, Univ.) JOSEPHY.

Friedrich L. Hahn, *Widersprüche und Irrtümer in der analytischen Chemie*. V. G. Scheiderer, *Die Fällung von Magnesiumammoniumphosphat aus aluminiumhaltiger Lösung*. (IV. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 3434; C. 1923. II. 294.) Auf Grund zahlreicher u. variierender Verss. konnten Vf. feststellen, daß die Best. kleinster Mengen Mg als Magnesiumammoniumphosphat aus Al-haltiger Lsg. bei gleichzeitiger Anwesenheit von Weinsäure nicht möglich ist, da die Fällungen zum Teil verzögert oder überhaupt verhindert werden. In Al-freien Lsgg. ist die Fällung allerdings vollständig; doch treten bei Ggw. von Al erhebliche Fehler auf; zum Teil war Mg überhaupt nicht mehr nachzuweisen. Im Gegensatz zur Ansicht von WILKE-DÖRFURT (vgl. Siemenskonzern 3. Nr. 2. 9; C. 1924. II. 1118) können Vf. für Legierungen mit sehr wenig Mg (unter 1%) das Tartratverf. nicht empfehlen. Man trennt vorteilhafter Zn u. Al durch überschüssiges KOH von Mg (vgl. FETKENHEUER u. KONARSKY, Siemenskonzern 3. Nr. 2. 19; C. 1924. II. 1118), was sicherer, weniger teuer u. rascher zum Ziel führt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1854—58. 1924. Frankfurt a. M., Univ.) HORST.

L. Rolla, V. Cuttica und L. Fernandes, *Über die Trennung des Yttriums von den anderen Elementen des Gadolinits*. Nach kurzer Übersicht über die bisherigen Trennungsmethoden des Y von den anderen seltenen Erden, beschreiben Vf. ihr Verf., das darin besteht, daß sie feingepulverten Gadolin in Königswasser lösten, zur Trockene dampften u. mehrere Stdn. auf 120° zur vollständigen Unlöslichmachung der SiO₂ erhitzen. Der Rückstand wurde mit HCl aufgenommen, gekocht, mit W. verd. u. abfiltriert. Die nun mit Oxalsäure gefällten seltenen Erden wurden in Sulfate übergeführt u. zur Abscheidung eines Teiles der Elemente der Cergruppe mehrmals mit K₂SO₄ behandelt. Die nicht gefällten Erden wurden wieder gefällt u. in Sulfate überführt, u. zu der konz. w. Lsg. eine gesätt. Lsg. von Ti-Sulfat hinzugefügt. Die Lsg. wurde nun langsam verdampft u. so sechs Krystallisationen erhalten. Durch fortgesetzte fraktionierte Krystallisation unter teilweisem Zusatz von weiterem Ti-Sulfat reicherte sich das Y in den wenig löslichen Fraktionen immer weiter an. Nach insgesamt 40 Krystallisationen zeigte das so gewonnene Y spektr. nur noch ganz geringe Verunreinigungen. Das mit diesen Präparaten bestimmte At.-Gew. des Y ergab 88,7. (Gazz. chim. ital. 54. 617—22. 1924. Florenz.) GOTTFRIED.

L. Fernandes, *Über die Fraktionierung der Cererden und die Trennung der verschiedenen Gruppen der seltenen Erden*. Das Verf. beruht darauf, daß die Sulfatlgg. der seltenen Erden mit TiSO_4 versetzt wurden. Die Lsg. wurde langsam eingedampft u. so fünf Krystallisationen erhalten. Die einzelnen Fraktionen wurden analysiert, u. zwar wurde auf Cer mit H_2O_2 in NH_3 -Lsg., auf Didym mit Hilfe des Adsorptionsspektrums u. auf La mittels des Bogenspektrums geprüft. Außer dem wurden von den einzelnen Fraktionen At.-Gew.-Bestst. gemacht. Es ergab sich, daß die erste Fraktion fast reines Cer, — das jedenfalls frei von La u. nur spurenweise Nd enthielt — u. die letzte Fraktion fast reines La enthielt. Die zweite Fraktion enthielt Cer u. Elemente der Didymgruppe im Überschuß, die dritte u. vierte Didym u. Lanthan. (Gazz. chim. ital. 54. 623—28. 1924. Florenz.)

GOTTFRIED.

J. H. de Boer, *Eine Farbenreaktion auf Zirkon und Fluor*. Sofort nach Vermischung einer Lsg. eines Zr-Salzes mit einer wss. Lsg. von alizarinsulfosaurem Na entsteht violettrote Farbe, beim Stehenlassen nachdunkelnd. Erst durch sehr großen Überschuß von HCl (Gegensatz zu Al, Yt, Ce, Er, Tl, Nb, W, weniger schnell: Ti, Th, Mo, U). Übergang über orange nach gelb. 1 ccm Zr-Lsg. mit 0,03 g Zr u. 5 ccm Alizarinsulfosäurelg. = 0,015 g des Salzes wurden mit 120 ccm konz. HCl orange. Empfindlichkeit des Nachweises im Reagenzglas noch 0,00002 g Zr/1 ccm W. Bei Ggw. von $(\text{COOH})_2$, HClO , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ verläuft die Gelbfärbung mit HCl rascher; sehr stark beschleunigt F; Anwendung zum Nachweis von F: 2 ccm 1%ig. Zr-Lsg. + 5 ccm 0,3%ig. Alizarinsulfosäure + 60 ccm konz. HCl färbt sich noch mit 0,000001 g F/1 ccm gelb; bei 120 ccm HCl statt 60 wird Empfindlichkeit verzehnfacht. Volumetr. Zr-Best. gelingt durch Titration mit NaF. (Chem. Weekblad 21. 404—5. 1924. Eindhoven, PHILIPS Gloeilampenfabrieken.)

GROSZELD.

Edgar Beyne, *Bestimmung des Zinks in eisenhaltigen Produkten*. (Rev. chimie ind. 33. 164. — C. 1924. II. 1832.)

SÜVERN.

G. Canneri und L. Fernandes, *Die analytische Trennung der seltenen Erden vom Uran. Alkalische Uranylalicylate*. Salicylsäure gibt mit U Komplexe, die durch Oxalate nicht gefällt werden, im Gegensatz zu den Salzen der seltenen Erden. Analyse. Die schwach saure Lsg. wird mit einem Überschuß von Salicylsäure, dann allmählich mit NH_3 versetzt (Rotfärbung). Die Lsg. darf nicht alkal. werden, sonst ist mit Salicylsäure anzusäuern. Darauf versetzt man mit einem kleinen Überschuß von konz. Ammoniumoxalatlg., erhitzt zum Sieden, läßt einige Min. absetzen, filtriert u. wäscht sorgfältig mit sd. Ammoniumoxalatlg. Das Filtrat, das das U enthält, wird mit konz. HCl angesäuert, abgekühlt, von der ausgeschiedenen Salicylsäure abfiltriert, mit k. W. gewaschen, mit HNO_3 zur Trockne eingedampft u. zur Zerstörung der organ. Substanz auf dem Sandbad erhitzt. Der Rückstand wird mit HCl aufgenommen, aufgeköcht, filtriert u. U durch langsames Zusetzen von NH_3 als Ammoniumpyrouranat gefällt. — Die B. der *Uranylalicylate* wird durch Rotfärbung angezeigt, sie sind gegen Alkalien stabil, durch Mineralsäuren erfolgt Zers. $\text{O}_6\text{H}_1 < \begin{matrix} (1) \text{O} \cdot \text{UO}_2 \cdot \text{O} \\ (2) \text{CO}_2\text{R} \end{matrix} > \text{C}_6\text{H}_4$, R = Alkali. — *Na-Salz*, $(\text{C}_6\text{H}_4[\text{COONa}]_2)_2\text{UO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, orangerote Nadeln, sl. in W. (blutrot) u. A. — *K-Salz*, mit $10\text{H}_2\text{O}$, orangerote Nadeln, noch besser l. — *Ammoniumsalz*, mit $13\text{H}_2\text{O}$. (Gazz. chim. ital. 54. 770—73. 1924.)

ZANDER.

Eduard Zintl und August Rauch, *Potentiometrische Titration des Wismuts allein und neben Blei*. Nach krit. Würdigung der bis jetzt bekannten Methoden zur Best. des Bi geben Vff. ihr Verf. an, das auf potentiometr. Titration mit Hilfe von TiCl_3 beruht. Es kommen zwei Möglichkeiten in Frage, 1. die Oxydation des dreiwertigen Bi zum fünfwertigen oder umgekehrt. Dieser Weg erscheint ausichtslos, da eine quantitative Oxydation nicht gelingt. 2. Die Red. des dreiwertigen

Bi zum Metall oder umgekehrt. Vff. finden, daß die Red. in schwach saurer Lsg. dreiwertiges Bi schnell u. quantitativ als Metall abschneidet. Da in stärker saurer Lsg. $TiCl_3$ kein Bi fällt, da das Reduktionspotential Ti^{IV}/Ti^{III} stark von der Acidität abhängig ist, bestimmen Vff. zunächst das Potential einer Bi-Elektrode gegen eine Lsg., die in 200 ccm 3%ig. HCl-Lsg. einen Tropfen einer 0,1 n. $BiCl_3$ -Lsg. enthält u. finden es zu -120 Millivolt, bezogen auf eine Kalomelektrode mit gesätt. KCl-Lsg. In essigsaurer Lsg. finden Vff. das Potential, da das Bi dort stärker komplex gebunden ist, unter gleichen Bedingungen zu -280 Millivolt. Zur vollständigen Ausfällung des Bi durch die äquivalente Menge $TiCl_3$ ist es nötig, daß ein sehr geringer Überschuß des Fällungsmittels ein Potential erzeugt, das wesentlich negativer ist als die oben angegebenen Werte. Als obere Grenze finden Vff. 0,4%ige HCl-Konz. Wegen der verwendeten Apparatur u. der prakt. Ausführung muß auf das Original verwiesen werden. Titriert wird bei etwa 80°. Nach den Verss. der Vff. eignet sich am besten eine Lsg., die 0,3% freie HCl enthält. Bei dieser Konz. bewirkte der letzte Tropfen $TiCl_3$ -Lsg. eine Potentialänderung von 94 Millivolt. Der Fehler betrug maximal 1 Tropfen 0,1-n. $TiCl_3$ -Lsg. gleich 0,2 mg Bi, unabhängig von der titrierten Bi-Menge. Sulfate stören die Best. nicht, dagegen muß die Lsg. frei von Nitrat sein, da dieses von $TiCl_3$ u. Bi langsam reduziert wird. — In essigsaurer Lsg. ist der Potentialsprung infolge der geringen $[H^+]$ noch bedeutend schärfer. Der letzte Tropfen $TiCl_3$ -Lsg. bewirkte hier eine Potentialänderung von durchschnittlich 220 Millivolt. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 397—410. 1924. München, Akad. d. Wissensch.) GOTTFRIED.

A. Jilek und Jan Lukas, *Zinnbestimmung und Trennung von Sn und W mit Hilfe der Schnellektrolyse*. Die besten Bedingungen sind in schwach alkal. Lsg. gegeben bei höchstens 0,5 g Sn u. 0,15 g WO_3 . Man verfährt wie folgt: Die schwefelalkalische Sn- u. W-Lsg. (Na- oder K-alkalisch!) versetzt man mit 2—4 g Seignette-Salz gel. in wenig W. u. 5 ccm 20%ig. KOH u. oxydiert mit 5 ccm (oder mehr) 30%ig. H_2O_2 . Überschüssiges H_2O_2 wird weggekocht; bei mehr als 0,1 g Sn u. größeren K_2SO_4 -Mengen kann dabei eine Trübung auftreten, die durch etwas Seignette-Salz beseitigt wird. Man setzt 1 g K_2HPO_4 zu u. elektrolysiert die Lsg. (sie soll nicht mehr als 150 ccm betragen) in einer Pt-Schale mit rotierender Pt-Anode bei 60—70°, 3 A, 8—10 V u. 800 Umdrehungen in der Min., 3 Stdn. lang. Sn scheidet sich dabei in schöner silberglänzender Form aus. — Die gleiche Methode zur Trennung von Sn u. Mo benutzt, gibt weniger befriedigende Resultate, da Mo in den Sn-Nd. übergeht; Sn u. V lassen sich auf diese Weise nicht trennen. Chemické Listy 18. 205—10. 1924. Prag, Tschech. Techn. Hochschule.) STOJANOVÁ.

G. E. F. Lundell und H. B. Knowles, *Die Verwendung von kalten Lösungen bei der Reduktion nach Jones*. Die Verss. ergaben, daß Fe, Ti, Mo, V u. Cr bei der Red. nach JONES schon in der Kälte quantitativ reduziert werden. (Ind. and Engin. Chem. 16. 723—24. 1924. Washington [D. C.]) GRIMME.

I. Koppel, *Die Trennung von Molybdän- und Wolframsäure*. Nach Versuchen von Hedwig Tolde u. Hildegard Mölle. Das Verf. von STERBA-BÖHM u. VOSTREBAL (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 110. 81; C. 1920. IV. 382) zur Best. von Mo als Sulfid in ameisensaurer Lsg. wurde vom Vf. zur Trennung von MoO_3 u. WO_3 verwendet. Im Filtrat vertreibt man die $HCOOH$ durch Eindampfen mit etwas H_2SO_4 u. bestimmt W in bekannter Weise. (Chem.-Ztg. 48. 801—2. 1924. Berlin.) JUNG.

Kinichi Someya, *Selektive Bestimmung von Vanadium in Gegenwart von Eisen und Chrom*. I. *Bestimmung von Vanadium in Gegenwart von Eisen*. Vf. fand, daß sich die Methode von I. KNOP (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 263; C. 1924. I. 2188) unter Anwendung von *Diphenylaminsulfat* als Indicator, Eisen mit Bichromat-lsg. zu titrieren, auch auf die Titration von *Vanadiumpentoxyd* oder *Ammonium-*

vanadat mit Ferrosalzen übertragen läßt. Auf diesem Wege war eine selektive Best. von V in Ggw. von Fe ohne Elektrometrie möglich. Die zu den Verss. verwendete Lsg. von FeSO_4 u. schwefelsaurer Vanadinsäure wurde nach dem Mischen mit KMnO_4 oxydiert u. hierzu 15 cem eines Gemisches von Phosphor- u. Schwefelsäure u. 3 Tropfen Indicatorlsg. gegeben. Man verd. mit W. auf 120—200 cem u. titriert mit 0,1-n. Ferrosulfat bei 100°. In der Nähe des Endpunktes verblaßt die starkblaue Farbe zu Dunkelblaugrün, bei viel Eisen zu Graugrün. Als Ende der Rk. wird der Punkt angenommen, wo die völlige Entfernung der violettbraunen Farbe eintritt. Da die Schärfe des Endpunktes sehr von der Temp. abhängt, ist dieser nur genau, wenn die Lsg. sd. heiß gehalten wird. Vom Säuregrad ist die Rk. weniger abhängig. Salzsäure jedoch zers. die violettblaue Verb. rasch beim Kochen u. ist daher ungeeignet. Nach Zusatz des Indicators soll die Lsg. wegen der Zers. der gefärbten Verb. nicht zu lange heiß gehalten werden. Die Farbe am Endpunkt ist von der Konz. an Fe abhängig. Bei relativ kleinen Mengen ist die Färbung eine lichtblaue entsprechend den vierwertigen V-Salzen. Mit wachsender Eisenmenge nimmt die Schwierigkeit der Erkennung des Endpunktes zu. Die Ergebnisse werden nur wenig durch die Ggw. von Al, Mn, Cr, Mo, Zn, Ni u. Cu beeinflußt. Bei Ggw. von Wolfram war der Endpunkt sehr undeutlich. — Besser als die unmittelbare Titration ist die Rücktitration von überschüssigem Ferrosulfat mit Kaliumdichromat in der Kälte, wodurch die Gefahren der Zers. beim Kochen vermieden werden u. auch HCl zugesetzt werden kann, ja sogar vorteilhafter ist. Das bei der Rk. gebildete Vanadylsalz wird von dem Chromat nicht angegriffen. Mit H_2SO_4 ist die Erkennung des Endpunktes nur mäßig (bei 15—30 cem H_2SO_4 u. 15 cem H_3PO_4 -Gemisch am besten). Bei Verwendung von HCl erhält man den schärfsten Endpunkt mit 15—30 cem HCl (1:1) u. 15 cem H_3PO_4 -Gemisch. Bei der Rücktitration ist ein Überschuß an Ferrosulfat nicht schädlich. Die oben erwähnten Fremdsalze haben auch hier keinen Einfluß auf die Titration, allerdings verdunkeln große Mengen von Mn-Salzen die Blaufärbung. Mo u. W lassen die blaue Endfarbe sehr schwer erkennen, was durch Komplexsalzbildung erklärt werden kann. Kaliumdichromat läßt sich auch durch Kaliumchromat ersetzen. — Das Titrationsverf. mit *Diphenylamin* als Indicator ist dem mit Ferricyanid als Indicator entschieden vorzuziehen, da zahlreiche Fehler ausgeschaltet sind u. die Genauigkeit in Ggw. von Fe erhöht wird. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 237 bis 245. 1924. Sendai [Japan], Univ.)

HORST.

G. Berg, *Metallmikroskopische Untersuchung mit Tageslichtbeleuchtung*. Zur Beobachtung im Anschluß eignet sich das Tageslicht bis zu stärksten Vergrößerungen, da das Objektiv in Verb. mit dem Vertikalluminator als Kondensor wirkt, meist sehr gut. Diese Methode bietet die Vorteile, daß die Mineralien in ihrer natürlichen Farbe hervortreten. Weiter wird die Apparatur durch das Wegfallen der Lampe bedeutend vereinfacht. Nach Ansicht des Vfs. sind nur etwa 10% der Tage zu trübe zur Beobachtung im natürlichen Licht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1924. 339—40. Berlin.)

ENSZLIN.

Organische Substanzen.

Henry Leffmann, *Bemerkungen über einige Proben auf Methanol*. SUMNER hatte die Orcinrk. auf CH_3OH empfohlen (Reagensgläser mit Kratzern geben irreführende Resultate): in ein weites Reagensglas gibt man 1 cem der zu prüfenden Fl., 2 cem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lsg. (6,7%) u. 2 cem H_2SO_4 (62%) u. läßt 10 Min. stehen. Red. zu blauem $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ erfolgt in 40 Sek.; dauert es länger, so ist der A. zu dünn. Nach 10 Min. mischt man mit 15 cem W. u. erhitzt 10 Min. im sd. Wasserbad, um Acetaldehyd abzudestillieren. Dann setzt man 1 cem Orcinlsg. (0,5%) zu u. bringt wieder in sd. W. Wenn das Muster mehr als 5% CH_3OH enthält, wird Fl. trübe,

bei 1% nach 15 Min., u. mit noch weniger ist das Erhitzen zu verlängern. Glycerin hindert die Rk.; Dest. ist nötig. Das Verf. ist nicht so bequem wie das mit KMnO_4 , aber in forens. Fällen gut als Bestätigung. — Bei Ggw. von Aceton in beträchtlichen Mengen ist Verwendung der Salicylaldehyd- u. Vanillinrk. zu empfehlen. Weniger als 0,1% CH_3OH des Handels kann man durch Zusatz von einigen cem 5%ig. Lsg. von Salicylaldehyd oder Vanillin in verd. A. zu 10 cem Muster u. Einträufeln in wenig NaOH nachweisen. Über der alkal. Lsg. erscheint ein roter Ring. Die Rk. mit Vanillin ist deutlich, aber langsamer u. weniger scharf. (Amer Journ. Pharm. 96. 583—85. 1924.) DIETZE.

P. Thomas und A. Micsa, *Ein Reagens auf mehrwertige Alkohole: die R-Säure* (β -Naphthol-3,6-disulfonsäure). Die mehrwertigen Alkohole werden durch Bromwasser oxydiert, 1 Teil 5%ig. Polyalkohollsg. wird mit 10 Teilen Br-W. (3 cem Br/l) 20 Min. auf dem W.-Bade erhitzt, das überschüssige Br durch einen Luftstrom entfernt. Mit einer Lsg. der R-Säure (1 Teil in 300 Teilen konz. H_2SO_4) gibt: Äthylenglykol einen blauen, von einem gelben überlagerten Ring, Glycerin einen grünlich-blauen, von einem gelben überlagerten Ring, Propylenglykol einen rotbraunen u. Butylenglykol einen intensiv braunroten Ring. Da die Lsg. der R-Säure blaßviolett gefärbt ist, sind diese Farbringe gut zu erkennen. Eine Verwechslung mit Form- u. Acetaldehyd (wie beim β -Naphthol) ist bei dieser Rk. ausgeschlossen, da Formaldehyd einen orangefarbenen Ring u. grüne Fluorescenz u. Acetaldehyd einen rosa Ring ohne Fluorescenz liefert. Bei allen Rkk. ist auf die Abwesenheit von reduzierenden Zuckern zu achten, da diese auch mit der R-Säure intensive Farbrkk. geben. (Bulet. Societ. de Ştiinţe din Cluj 2. 222—24. 1924.) ZANDER.

Harold Benson Bennett, *Eine modifizierte Dichromatmethode zur Bestimmung von Glycerin*. Die Hydratation erstarrter Fasern von palmitinsäurem Natrium. Erstarre Fasern von palmitinsäurem Na adsorbieren, selbst bei Abwesenheit eines anderen Salzes, Glycerin negativ. Die sich aus 1-molarer Lsg. abscheidenden Fasern haben auf Grund der vorliegenden Unters. die annähernde Zus. Na-Palmitat, 4,3 H_2O , die aus 0,25 molarer Lsg. entstehenden entsprechen der Zus. Na-Palmitat, 10 H_2O ; erstere scheinen um ein Vielfaches mehr l. zu sein, als letztere. Daß nicht nur Hydrate mit 10 H_2O gebildet werden, ergibt sich daraus, daß aus 0,5-mol. Lsgg. + 0,6-mol. Glycerin ein Prod. der Zus. Na-Palmitat, 15 H_2O erhalten wurde. Mit zunehmendem Alter der Faser scheint die Hydratation größer zu werden. — Bei der analyt. Unters. der durch Erhitzen u. Schütteln von Na-Palmitat u. Glycerinlsgg. nach Entfernung der erstarrten M. erhaltenen Lauge wurde die Best. von Glycerin hierin nach folgender Abänderung der von HEHNER gegebenen Vorschrift (Journ. Soc. Chem. Ind. 17. 330 [1898]) durchgeführt: 10 g der Lauge werden mit 28 cem CO_2 -freiem W. + 50 cem ca. 50%ig. H_2SO_4 versetzt; nach Abkühlen u. vollständiger Abscheidung der Palmitinsäure wird $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ca. 0,1 g mehr als zur Oxydation des Glycerins erforderlich ist) zugegeben. Die Mischung wird 2 Stdn. auf sd. Wasserbad erhitzt (Luftkühler) u. nach raschem Abkühlen mit dest. W. auf 1 l aufgefüllt. 60 cem dieser Lsg. werden mit $\text{KJ} + 2$ cem 50%ig. H_2SO_4 versetzt, nach 5 Min. auf 600 cem verd. u. mit 0,01-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Stärke als Indikator) titriert. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1971—75. 1924. Bristol, Univ.) HABERLAND.

Fosse und A. Hieulle, *Über eine angeblich für Formaldehyd spezifische Farb-reaktion, die durch Glyoxylsäure hervorgerufen wird*. Der von SCHRYVER angegebene Nachweis von CH_2O (Fuchsinrotfärbung mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$, $\text{HCl} + \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 +$ konz. HCl) ist nicht für CH_2O allein charakteristisch. Die Färbung tritt auch mit vollständig CH_2O -freier Glyoxylsäure auf. Ausschütteln mit Ä. entzieht der gefärbten Lsg. die Farbbase, auf Zusatz von HCl zur äth. Lsg. tritt die Rotfärbung wieder ein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 636—38. 1924.) HABERLAND.

Maurice François und Charles Lormand, *Bestimmung der Weinsäure durch Wägen des Calciumtartrats in den im Codex eingeschriebenen Tartraten*. Die früher (Journ. Pharm. et Chim [7] 28. 433; C. 1924. I. 1068) beschriebene Methode ist ohne weiteres anwendbar bei den Alkalitartraten mit Einschluß des Seignettesalzes, Mischungen von Weinsäure mit NaHCO_3 u. LiCO_3 , auch bei Kaliumborotartrat. Beim gewöhnlichen Brechweinstein u. Kaliumferrotartrat ist dagegen vorherige Entfernung des Sb bezw. Fe erforderlich. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 30. 276 bis 283. 1924. Lab. centr. d'étude et d'analyse des prod. médicam.) SPIEGEL.

H. R. Lee und D. O. Jones, *Analyse von Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure*. 1,3 g des Ammoniumsalzes werden in einem 600 ccm-Bechergläse mit 200 ccm W. u. 5 ccm 10%ig. NaOH gel. Abkühlen mit Eis u. unter Eiszusatz mit ca. 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaNO_2 -Lsg. (nach der Diazotierung sollen noch ca. 10 ccm ungebunden sein) versetzen, stark rühren u. mit 25 ccm konz. HCl u. 10 ccm konz. N_2O_3 -freier HNO_3 ansäuern. 10 Min. stehen lassen u. titrieren mit $\frac{1}{10}$ -n. p-Nitroanilinslg. gegen Tüpfelung mit Stärkejodidlsg. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{NaNO}_2 = 0,033733$ g dehydrothio-p-toluidinsulfosaures Ammonium. (Ind. and Engin. Chem. 16. 930—31. 1924. Milwaukee [Wis.].) GRIMME.

L. W. Winkler, *Theobromin, Theophyllin und Coffein*. Theobromin I. in 3282 Teilen W. (18°) u. in 6680 Chlf. (16°), Theophyllin in 227 W. (17°) u. in 186 Chlf., Coffein in 80 W. (15°) u. in 7,6 Chlf. (16°). — Zur Unterscheidung eignet sich folgende Probe: Man mischt 5 ccm W., 1—2 Tropfen alkoh. Phenolphthaleinslg. (1:100) u. 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. NaOH; schüttelt man die rote Fl. mit 0,1 g Theophyllin zusammen, so wird sie sofort entfärbt, während Coffein ohne Wrkg. ist; mit 0,1 g Theobromin wird die Fl. erst beim Kochen farblos, beim Erkalten aber wieder rot. — 0,1 g Theophyllin wird von 1 ccm NH_3 (10%) fast sofort gel., Theobromin u. Coffein bleiben größtenteils ungel. Man kann mit dieser Probe noch 5% Theobromin oder Coffein finden, wenn man 0,25 g Theophyllin auf 1 ccm NH_3 nimmt. — Durch 1 ccm NaOH (20%) wird 0,1 g Theobromin sofort gel., auf Coffein wirkt NaOH nicht ein, aus Theophyllin entsteht swl. Na-Verb. Nimmt man auf 1 ccm NaOH (20%) 0,25 g Theobromin, so kann man noch ca. 5% Coffein oder Theophyllin nachweisen. (Pharm. Zentralhalle 65. 557. 1924.) DIETZE.

Filippo Calzolari, *Eine neue Methode zur Erkennung kleinster Mengen von Urotropin, Formaldehyd und Methylalkohol*. Urotropin gibt noch in 1%ig. Lsg. auf Zusatz gleicher Mengen von gesätt. MgSO_4 -Lsg. u. gesätt. frisch bereiteter $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lsg. einen krystallinen Nd. $\text{MgKFe}(\text{CN})_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; gelbe, glitzernde Schüppchen. Mikrochem. können so noch 0,02 mg Urotropin nachgewiesen werden, u. die auch in ammoniakal. Lsg. vor sich gehende Rk. kann auch zum Nachweis seiner zahlreichen Additionsverb. dienen. — Zum Nachweis von Formaldehyd verdampft man 1 ccm der zu prüfenden Lsg. mit 20%ig. NH_3 -Lsg. auf dem Wasserbade zur Trockne u. benutzt den Rückstand für obige Rk. — Für Nachweis von Methylalkohol werden 2 ccm der 2%ig. Lsg. mit 2 ccm 2,5%ig. KMnO_4 -Lsg. u. 0,4 ccm 50%ig. H_2SO_4 3 Min. bei gewöhnlicher Temp. belassen, der Überschuß von KMnO_4 mit 8%ig. Oxalsäure beseitigt, dann dest., das Dest. in 20%ig. NH_3 -Lsg. aufzufangen u. weiter wie oben behandelt. (Scritti di scienze med. e natur. a celebrazione del primo centenario dell'acad. di Ferrara 1923. 305—7. Ferrara, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 226—27. 1924. Ref. LAQUER.) SP.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Margaret Mary Murray, *Eine Methode zur Bestimmung des Eisens in kleinen Mengen in biologischen Substanzen*. Die Best. erfolgt durch Titration mit $\frac{1}{80}$ -n. KMnO_4 -Lsg. im mit HCl erwärmten, dann mit H_2SO_4 abgerauchten Veraschungsrückstand. Neu ist wesentlich die Art der Red. des Fe u. der Titration. Eine

Saugflasche wird mit doppelt durchbohrtem Stopfen versehen, durch den der „Reduktor“ u. die KMnO_4 -Bürette hindurchgeht. Jener ist ein Rohr von 75:2,5 cm, beschickt mit cadmiumisiertem Zn, unten mit einem Filter aus Schmelzpunktröhren u. Glaswolle versehen, mit unterem Hahn. Durch ihn wird die 10% H_2SO_4 enthaltende Fl. durchgesaugt, mit ca. 20 ccm 5%ig. H_2SO_4 nachgewaschen, dann wird unter weiterem Saugen u. Schütteln die KMnO_4 -Lsg. bis zur Rosafärbung zugelassen. (Biochemical Journ. 18. 852—54. 1924. Univ. of London.) SPIEGEL.

René Cloque, Welti und Pichon, *Bestimmung von Glykogen in der Placenta*. Das Verf. von BERRY u. GRUZIEWSKA hat den Übelstand, daß sehr große Mengen des Pateinschen Reagens erforderlich sind, die Filtration dann langwierig ist u. die schließlich erhaltenen Zuckerlsgg. sehr verd. sind, wenn man glykogenarme Organe zu untersuchen hat. Vf. fällt deshalb aus der durch Erhitzen mit konz. Alkali auf 120° erhaltenen Fl. zunächst das Glykogen durch Zusatz der doppelten Menge mit NaCl gesätt. 95%ig. A., löst den Nd. in 5%ig. HCl u. verzuckert dann bei 120°. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 788—90. 1924.) SPIEGEL.

F. M. Schertz, *Die quantitative Bestimmung von Carotin mittels des Spektrophotometers und des Colorimeters*. Die Unterss. wurden mittels eines König-Martens Spektrophotometers ausgeführt. Von den verschiedenen, zur Unters. angewandten Lichtarten (monochromat. Licht, Wellenlängen $\text{Hg}_{435,8}$, $\text{He}_{417,9}$ u. $591,6$, $\text{Hg}_{510,1}$, $\text{Hg}_{570,9}$ + $570,1$ u. $\text{He}_{587,3}$) erwies sich $\text{Hg}_{435,8}$ als geeignetste. Die Ergebnisse sind tabellar. u. graph. im Original veröffentlicht. Geprüft wurden Lsgg., die 0,0 bis 42,0 mg Carotin pro 1 Lösungsm. enthielten. Die Best. des Extinktionskoeffizienten u. die Kurven im Original ermöglichen die quantitative Best. des Carotins in Lsgg. Für A. u. PAe. als Lösungsm. wurden dieselben Werte gefunden, mit Ä. waren sie niedriger. Der Extinktionskoeffizient für Carotin in A. u. PAe. wurde für $\text{Hg}_{435,8}$ zu 1,91, in Ä. zu 1,986 gefunden. Vergleichende Bestst. mittels des Spektrophotometers u. einer colorimetr. Methode zeigen, daß erstere zuverlässiger sind. (Journ. Agricult. Research. 26. 383—400. 1923. U. S. A. Dep. of Agric.) HABERL.

Paul Menaul, *Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Tannin im pflanzlichen Gewebe*. In der angegebenen colorimetr. Bestimmungsmethode wird das Farbreagens durch Erhitzen von 100 g reinen Na-Wolframats, 30 g As_2O_5 mit 300 ccm W. u. 50 ccm konz. HCl während 2—3 Stdn., am Rückflußkühler bereitet. Nach Abkühlung Auffüllen auf 1 Liter. Das Reagens wird weder von Phenolen u. Eiweißstoffen, noch von Dextrose angegriffen. Die durch Tannin erzeugte Färbung, welche eine Stde. beständig ist, ist gegenüber reduzierenden Reagenzien empfindlich. — Zur Ausführung der Best. wurden 10 ccm des filtrierten Extrakts von fein zerriebenen, mit PAe. u. A. behandelten Sorghumkörnern in einem Zentrifugenröhrchen mit Pb-Acetat gefällt, auf 75° erwärmt, 3 Min. zentrifugiert u. der Nd. getrocknet. Darauf mit 5%ig. H_2SO_4 versetzt. Das gel. Pb-Tannat in einer 50—100 ccm Meßflasche mit 2 ccm des Farbreagens u. mit Sodalg. versetzt u. bis zur Marke aufgefüllt. Die Färbung verglichen mit einer Standardlsg. von Tanningallussäure nach vorheriger Entfernung von Gallussäure mit Ä. — Die %-Gehalte von Tannin in verschiedenen Sorghumsorten werden angegeben. (Journ. Agricult. Research 26. 257 bis 258. 1924. Oklahoma.) TENNENBAUM.

Z. Gorecki und P. Slonimski, *Über die Blutfärbung mit Sudan III*. Vf. färben mit alkoh. Lsg. in der Wärme. Dann sind die Erythrocyten gelbrot, Lymphocyten, Monocyten u. basophile Leukocyten ungefärbt, neutrophile Leukocyten mit kleinen roten Körnchen, eosinophile mit roten Granulationen in gelblichem Plasma. Nach Extraktion des Blutes mit Fettlösungsmm. ist das Bild ungefähr das gleiche. (C. r. soc. de biologie 91. 957—59. 1924. Warnhau, Univ.) SPIEGEL.

David I. Macht, S. S. Blackman jr. und Margaret Swigart, *Eine neue und empfindliche biologische Methode des Kohlenoxydnachweises im Blute*. CO-Blut

u. reine Lsgg. von CO-Hämoglobin hemmen noch bei 1—0,1% deutlich das Wachstum der Wurzeln bei Keimlingen von *Lupinus albus*. Die Hemmung ist der Konz. proportional. Leuchtgasblut wirkt wegen gleichzeitiger Ggw. von C_2H_4 , noch giftiger. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 287—88. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol 27. 221. 1924. Ref. BIEHLER.) SPIEGEL.

R. Sulzer, *Der Einfluß des Alkohols auf das isolierte Säugetierherz*. (Mit einem Anhang über *Die Bestimmung von Alkohol im Blut* von **R. K. Cannan** und **R. Sulzer**.) Beim Starlingschen Herzlungenpräparat von Hunden ergaben A.-Konz. von 0,06% nur Vergrößerung des diastol. u. systol. Vol., höhere (0,3—0,4%) Verminderung des Schlagvol. u. beträchtliche Steigerung des venösen Druckes u. des Druckes im Lungenkreislauf. Von 0,1—0,2% an verursacht A. Verschlechterung des Coronarkreislaufes durch Kontraktion der Coronargefäße. — Die Pringsheimische Methode zur Best. von A. (Dest. im Vakuum in eine Mischung von $K_2Cr_2O_7$ u. konz. H_2SO_4 u. Rücktitration) wird dadurch modifiziert, daß das Blut zunächst mit der 2- bis 3-fachen Menge Na_2SO_4 zu halbf. M. gemischt wird. (Heart 11. 141—50. London, Univ. Coll.; Ber. ges. Physiol 27. 155—56. 1924. Ref. WACHHOLDER.) SP.

Erwin Becher und **Elfriede Herrmann**, *Eine einfach und rasch ausführbare Mikromethode zur Schätzung der Höhe des Blutzuckers*. Die Methode beruht auf der Red. alkal. Pikrinsäurelsg. durch Dextrose. 0,1 ccm Blut werden mit 1,5 ccm gesätt. Pikrinsäurelsg. versetzt u. von dem gefällten Eiweiß, eventuell nach ganz leichtem Erwärmen, abfiltriert. Von dem klaren gelben Filtrat werden 2,1 ccm mit 0,3 ccm 4%ig. NaOH-Lsg. gekocht, bis keine weitere Braunfärbung der Lsg. mehr eintritt u. diese in einem Meßzylinder mit W. bis auf 2,4 ccm aufgefüllt. Bei n. Blutzucker bleibt die Fl., in auffallendem Licht betrachtet, gelb, etwa einer 0,25%ig. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, entsprechend, bei deutlich braunem Ton ist der Blutzucker erhöht. Zu Vergleichslsgg. kann man Lsgg. von $K_2Cr_2O_7$ benutzen, die der bei bestimmten Blutzuckermengen entstehenden Braunfärbung entsprechen. (Münch. med. Wehschr. 71. 1464—65. 1924. Halle, Univ.) FRANK.

Ferdinand Lebermann, *Eine einfache klinische Methode zur Bestimmung kleiner Kaliummengen im Blutsrum und anderen Flüssigkeiten*. Kleine K-mengen in Fl. lassen sich colorimetr. bestimmen durch Fällen des K als K-Co-nitrit u. Auflösen des ausgewaschenen u. trockenen Nd. in starker HCl. Die Best. kann sowohl mit einer eigens dazu hergest. Röhrenskala als auch im Colorimeter nach DUBOSG vorgenommen werden, sie ist nicht nur für Blutsrum, sondern auch für andere Körperfl. brauchbar u. wesentlich einfacher als die Kramer-Tisdallsche Methode. Mit dieser stimmen die nach obiger Methode erhaltenen Resultate befriedigend überein. Durch Verwendung besonders kleiner Zentrifugengläser, in denen der Nd. gut zentrifugiert wird u. durch Benutzung sehr kleiner Colorimeterröhrchen hat Vf. das Verf. verfeinert. (Biochem. Ztschr. 150. 548—59. 1924. Würzburg, Univ.) FRANK.

Ferdinand Lebermann, *Über eine neue klinische Methode der Mikrocalciumbestimmung im Blutsrum*. Kleine Mengen Ca lassen sich leicht bestimmen, indem man den Calciumoxalat-Nd. bei Mengen unter 0,05 mg Ca durch bloßes Erhitzen auf 200—250°, bei größeren Mengen durch Erhitzen u. Kochen mit Na_2CO_3 -Lsg. in $CaCO_3$ überführt u. dieses acidimetr. bestimmt. Bei kleinen Mengen, unter 0,1 mg Ca, arbeitet das Verf. weit genauer als die oxydimetr. Methode. Für die Ca-Best. in kleinen Mengen Blutsrum ist die Methode durchaus brauchbar, da sie bei Verwendung von nur 0,1 ccm Fl. leidlich genaue Werte liefert. (Münch. med. Wehschr. 71. 1392—93. 1924. Würzburg, Univ.) FRANK.

N. Betchov, *Bestimmung des Cholesterins in Körperflüssigkeiten [Serum, Exsudaten, Transsudaten, Cerebrospinalflüssigkeit] nach dem Saponinverfahren*. Es werden Ausführungsmaßnahmen angegeben, um mit für klin. Zwecke genügender

Genauigkeit den Cholesteringehalt derartiger Fl. auf Grund der Entgiftung von Saponinen zu ermitteln, obwohl die Bindung zwischen Cholesterin u. Saponin sich in verd. Lsgg. nicht nach stöchiometr. Verhältnis, sondern durch Adsorption vollzieht. In Exsudaten wurde mehr Cholesterin gefunden als in Transsudaten, in u. Cerebrospinalfl. im Mittel 0,004‰. Der Gehalt steht hier in patholog. Fällen nicht in Zusammenhang mit der lymphocytären Rk., wohl aber mit dem Eiweißgehalt. (Journ. de physiol. et de pathol. gén. 21. 334—43. 1923. Genf, Univ.; Ber. ges. Physiol 27. 149. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

G. Inghilleri, *Nachweis anormaler Bestandteile des Harns. Nachweis der Glucose.* (Vgl. das folg. Ref.) Die übliche Fehlingsche Lsg. wird auch durch Kreatin, Asparagin, Theobromin, Kaffein u. Salvarsan reduziert. Vf. empfiehlt deshalb eine neue Methode zur Herst.: Lsg. von 185 g kryst. Na_2CO_3 , 160 g Natriumcitrat, 16 g CuSO_4 zu 1 Liter. (Boll. Chim. Farm. 62. 225—27. 1923. Rom.) GRIMME.

Ugo Santi, *Zur Würdigung der Mitteilung von Dr. Inghilleri über den Nachweis von Glucose im Harn.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. weist darauf hin, daß die von INGHILLERI angegebene neue Vorschrift für Fehlingsche Lsg. fast genau so, bereits 1911 von BENEDIKT vorgeschlagen wurde. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt 0,015‰ Glucose gegenüber 0,1‰ bei der alten Fehlingschen Lsg. (Bull. Chim. Farm. 62. 325—26. 1923.) GRIMME.

B. Pohorecka-Lelesz, *Über die Mikrobestimmung des Harnstoffs und der Ammoniaksalze durch Titration von Hypobromit.* Die durch Harnstoff oder NH_4 -Salze in alkal. Lsg. zers. Mengen NaBrO lassen sich sowohl jodometr. wie alkalimetr. bei Mikrobest. genau ermitteln. Für die jodometr. Best. kann man die Rk. in der Kälte vor sich gehen lassen, für die alkalimetr. muß sie, wie schon MARGOSCHES u. ROSE fanden, in der Wärme erfolgen, um die Menge Alkali, die noch durch B. eines Br-freien Körpers (nach LESCOEUR NaCNO) neben N_2 der Best. entzogen wird, zu verringern. Jene ist leichter als die zweite. Sie kann auch zur Mikrobest. des beim Kjeldahlverf. gebildeten NH_3 mit Vorteil benutzt werden, wobei man die Dest. vermeidet. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 773—87. 1924. Posen, Univ.) SP.

Robert Campbell Garry, *Mitteilung über die Bestimmung der Harnsäure nach dem Verfahren von Hopkins-Folin.* Bei dem genannten Verf. (vgl. FOLIN u. SHAFFER, Ztschr. f. physiol. Ch. 32. 552; C. 1901. II. 507) sind Blindverss. unerlässlich, bei denen die Titration von 100 cem W. mit 15 cem konz. H_2SO_4 nach Filtration durch ein Filter gleich dem für Filtration des Ammoniumuratniederschlagess benutzten titriert werden. Dieser Blindvers. soll täglich wiederholt werden. Verd. der Harnsäure übt keinen Einfluß. Die Temp. bei der Titration muß immer gleichmäßig, am besten 60° sein, für Feststellung des Endpunktes ist eine bestimmte Zeit, etwa 10 Sekunden, festzulegen. Spuren von Chlorid stören nicht. Zum Waschen des Uratnd. soll stets die gleiche Menge 10‰ig. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg., nicht > 100 cem, benutzt werden. Da starkes NH_3 selbst in Ggw. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ die Harnsäure angreift, muß die Menge von jenem u. die Zeit, während deren es in Berührung mit der Harnsäure bleibt, auch stets gleichmäßig sein. (Biochemical Journ. 18. 913—18. 1924. Glasgow, Univ.) SPIEGEL.

Georg Schuftan, *Eine schnelle und sichere Eiweißbestimmung.* Der Harn wird in besondere, in $\frac{1}{10}$ cem eingeteilte Zentrifugiergläschen (Herst. I. H. BÜCHLER, Breslau) bis zur 5 cem Marke gebracht, kurze Zeit mit dem Röhrchen in einem passenden Gefäße erhitzt, mit Eg. angesäuert u. etwa $\frac{1}{4}$ Stde. zentrifugiert. Der Gehalt an Eiweiß kann dann direkt abgelesen werden. (Klin. Wchschr. 3. 1982 bis 1983. 1924. Breslau.) FRANK.

Paolo Pietra und Giovanni Bozzolo, *Über die quantitative Bestimmung des Stercobilins durch eine neue Methode mit Heißextraktion und physio-pathologische*

Betrachtungen über die erhaltenen Ergebnisse. Von der genau gewogenen Tagesmenge des Kotes wird 1 g mit 50 ccm A. gleichmäßig verrieben, dann $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach Erkalten von der überstehenden klaren Fl. 1 ccm auf eine Reihe Reagensgläser in absteigenden Mengen verteilt u. nach Zusatz von je 1 ccm Nenckischem Reagens auf Fluorescenz geprüft. Zeigt sich diese noch bei 0,1 ccm Extrakt, so wird mit einer Verdünnung desselben 1:5 die Versuchsreihe wiederholt, nötigenfalls auch noch mit Verdünnung 1:25. Zweckmäßig wird bei der Extraktion ein oxydierendes Agens (OBERMAYERS Reagens, nitritthaltige HNO_3) zugegeben, um Stereobilinen in Stercobilin überzuführen. Bei Gesunden wurde so die Fluorescenzgrenze für 1 g Stuhl zwischen 1:120 u. 1:750 gefunden, zum Teil abhängig von der Verweildauer der Galle im Darm, besonders aber von Schwankungen der Gallensekretion, ferner von der Art der zugeführten Nahrungsmittel. Die Konz. in den Faeces ist durchaus nicht immer größer, wenn deren Menge klein ist. Bei perniziösen Anämien liegen die Zahlen wesentlich höher, bis 1:5400. Doch kann die Entw. der Hyperbilinie durch gleichzeitige Darmstörungen aufgehalten sein. Bei hämolyt. Ikterus schwankt ihr Grad mit der Schwere der hämolysierenden Prozesse. Abnahme der Bilinogenie bei mechan. oder durch Leberinsuffizienz bedingten Ikterus oder durch Verlangsamung des Hämoglobinstoffwechsels, am deutlichsten bei Hinderung des Gallenabflusses durch Konkreme oder Tumoren. (Polidinico, sez. med. 31. 145—65. Torino, Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 34—35. 1924. Ref. SCHMITZ.) SPIEGEL.

W. Barikine und P. Zdrodovsky, *Experimentelle Untersuchungen über die Abderhaldensche Reaktion.* Die Fehlerquellen der Dialysiermethode werden hervorgehoben. Eigene Unterss. nach derselben unter genauer Einhaltung der Vorschriften von ABDERHALDEN ergaben zuweilen bessere Verdauung von Placentagewebe durch Sera von Männern oder jungen Mädchen als durch solche von Schwangeren. Vff. geben 2 Modifikationen des Verf. an, die durch Arbeiten unter vergleichbaren Umständen die Unsicherheit ausschalten sollen: I. Es werden 3 Röhrchen bebrütet, von denen a 2 ccm des zu prüfenden Serums enthält, b 1 g Organ u. 2 ccm 0,85%ig. NaCl-Lsg., c 2 ccm des Serums u. 1 g Organ. Nach 16 Stdn. wird der Inhalt jedes Röhrchens mit 0,85%ig. NaCl-Lsg. auf 20 ccm verd. u. mit Ninhydrin bis zur Grenzrk. versetzt; b darf, wenn das Organ sorgfältig zubereitet war, keine Rk. zeigen, das Verhältnis der Verdünnung von c u. a bei der Grenzrk. liefert dann den Koeffizienten, der für den Ausfall der Prüfung maßgebend ist. — II. a erhält 2 ccm Serum + 2 ccm 0,85%ig. NaCl-Lsg., b 2 ccm Lsg. des Fremdeiweißes + 2 ccm NaCl-Lsg., c 2 ccm Serum + 2 ccm Eiweißlsg. Hier wird der ausschlaggebende Koeffizient gefunden, indem man den Titer von c durch die Summe der Titer von a u. b dividiert. — I gab bei Schwangerschaftsdiagnose durchaus befriedigende Resultate, keine positive Rk. bei Männern oder n. Frauen, nur zuweilen in der Menstruationsmethode eine unbedeutende Steigerung des Spaltungsvermögens gegen menschliche Placenta. II kommt hauptsächlich für Fälle der Immunisierung mit l. Eiweißkörpern in Betracht u. gibt hier gleichfalls befriedigende Ergebnisse. — Vff. schließen, daß die Abwehrfermente wohl existieren, aber nicht streng spezif. sind u. für die Diagnose nur in Betracht kommen, wenn die Methode sich auf quantitative Messung gründet. (Ann. Inst. Pasteur 38. 909—14. 1924.) SPIEGEL.

Ryo Tsukasaki, *Ein Lösungsmittel für Blutflecken.* Besser als andere Lösungsmittel wirkt bei getrockneten Blutflecken verd. NaOH-Lsg., die in den empfohlenen Konz. keine Zerstörung herbeiführt. Für Serumpräcipitink. wird 6-std. Digestion mit $\frac{1}{300}$ -n. Lsg., die 0,792% NaCl enthält, oder 24-std. mit $\frac{1}{300}$ -n. Lsg. bei Zimmertemp., dann Neutralisieren mit verd. HCl u. Filtrieren empfohlen, für Hämoglobinpräcipitink. 20-std. Digestion mit $\frac{1}{300}$ -n. NaOH, dann Verd. mit dem gleichen Vol.

1,7%ig. NaCl-Lsg. (Tōhoku Journ. of exp. med. 4. 663—69. Sendai, Tōhoku Univ.; Ber. ges. Physiol. 27. 130. 1924. Ref. GROLL.) SPIEGEL.

R. Boiteux, Beschreibung eines nicht zugeschmolzenen Konservierungsgefäßes für sterile Bouillon. Um häufiger kleine Mengen der Fl. entnehmen zu können, dient eine Art Spritzflasche mit einem Verteilungsapp., der gegen Eindringen von Staub u. Mikroben geschützt ist. (Ann. Inst. Pasteur 38. 873—78. 1924. Niort, Lycée.) SP.

C. E. Corfield und **G. B. A. Short**, Die Prüfung und Zusammensetzung von Wismutoxynitrat. Bei der Einw. von W. auf n. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ oder HNO_3 -Lsgg. desselben kann man eine Anzahl von Oxyalsen bestimmter Zus. darstellen. Die Formel $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht einem Subnitrat mit 76,3% Bi_2O_3 ; das Subnitrat des Handels ist bas. u. entspricht der Zus. $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ mit 79,8% Bi_2O_3 . Theoret. Ausbeuten erhält man durch Eingießen der Nitratlsg. in W. mit bestimmten Mengen Alkali; das Prod. ist leicht u. amorph. Wenn das Subnitrat mit 79—82% Bi_2O_3 für pharmazeut. Zwecke brauchbar ist, müssen die Angaben des P. B. u. das P. B. Codex revidiert werden. — Es wird folgende Prüfung empfohlen. Ca. 0,5 g behandelt man in einem $\frac{1}{2}$ Liter-Erlenmeyer-Kolben mit 50 ccm W., 20 ccm H_2SO_4 (D. 1,35) u. 10 g reduziertem Fe, verschließt mit Kautschukstopfen u. Rohr, das oben mit Glasperlen zur Hälfte gefüllt ist. Die Fl. wird 5 Min. gekocht; die Glasperlen werden von den kondensierten Dämpfen abgespült; man kocht das Ganze nochmals 3 Min., spült wieder ab, bringt die Fl. in einen NH_3 -Dest.-App., behandelt mit 50 ccm NaOH (50%) u. sammelt das Destillat in 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 . Den Säureüberschuß titriert man mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali. (Pharmaceutical Journ. 113. 80—83. 1924.) DIETZE.

B. Wasicky und **J. Becker**, Weitere Beiträge zur biologischen Wertbestimmung von Filix mas. (Vgl. WASICKY, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 97. 454; C. 1923. IV. 276.) Als Testsubstanz zur Unters. der Reaktionsfähigkeit der zur biol. Wertbest. von Filixpräparaten verwendeten Versuchstiere eignet sich Phlorbutyrophenon (KARRER, Helv. chim. acta 2. 466; C. 1920. I. 420.) Die chem. Wertbest. allein, nämlich die Darst. des Gesamtfilicins u. des Filixsäuregehaltes sind zur Charakterisierung von Filixpräparaten unbrauchbar. Die biol. Wertbest. erteilt nur innerhalb weiter Grenzen Aufschluß über die Wirksamkeit nicht näher bekannter Extrakte. Um die aus einer ungenauen Dosierung von Filix sich ergebenden Gefahren zu vermeiden, scheint es notwendig, immer Filixpräparate derselben Herstellungsweise zu verwenden, diese Präparate durch chem. Konstanten, etwa den Gehalt an Gesamtfilicin u. Filixsäure zu charakterisieren u. daran die biol. Wertbest. anzuschließen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 103. 313—21. 1924. Wien, Univ.) WOLFF.

Hugo Platz, Die capillaranalytische Prüfung des Perubalsams. Zur capillaranalyt. Prüfung des Perubalsams sind nur 2 Tropfen erforderlich. Der eine Tropfen wird in 5 ccm A. (90%) gel.; aus der Lsg. stellt man das erste Capillarbild her. Das frische Bild besteht aus einer obersten, ca. 0,5 cm breiten, blaßbräunlichen Zone, der sich eine hellbraune Zone von ca. 1,5—2 cm anschließt u. die mit einem dunkelbraunen Basisstreifen abschließt. Die Zonen sind durchscheinend, der Basisstreifen nicht. Bei einem synthet. Balsam fehlt der lichtdurchlässige dunkle Basisstreifen, die hell- bis dunkelbraune durchscheinende Zone breitet sich häufig bis zum unteren Ende des Streifens ohne Abschlußstreifen aus. Die Capillarbilder der echten Balsame fetten durch. Bei längerem Liegen verschwindet meist die oberste Zone; es bleibt eine gleichmäßig gefärbte mit dem dunklen Basisstreifen. — Aus dem 2. Tropfen erhält man erst mit CS_2 , dann mit A. (90%) 2 weitere Bilder. Diese 3 Bilder geben über die Art des Prod. genügende Aufklärung. — Man schüttelt 1 Tropfen Balsam mit 5 ccm CS_2 5 Min. lang kräftig, läßt 10 Min. verschlossen stehen u. gießt klar ab. Das erhaltene Capillarbild besteht bei echten

Balsamen aus 2 durchscheinenden Zonen, einer oberen, etwa 1 cm breiten, farblosen u. einer unteren, 4 cm breiten, von leicht gelblichem Schimmer u. mit gelblichem Basisstreifen. Alle Präparate, die mit künstlichem Balsam verschnitten sind, zeigen eine mehr oder weniger breite rosafarbige Zone in der unteren Hälfte des Bildes. Liegen andere Verfälschungen vor, so erhält man auch verschiedenfarbige Zonen, oftmals nur eine gleichmäßig gefärbte Fläche. — Den zurückbleibenden CS₂ läßt man durch Offenstehen des Schüttelgefäßes verdunsten u. nimmt den Balsamrückstand mit 5 ccm A. (90%) auf. Die Lsg. liefert ein Capillarbild, das bei echtem Balsam aus einem ca. 2 mm breiten, rötlichbraunen harzigen Streifen besteht, der meist hellbraun durchscheinend ist, u. einer ca. 1,5 cm breiten hellbräunlichen, lichtundurchlässigen Zone, deren Basis in 0,5 cm Breite fettglänzend ist. Bei Verfälschungen u. künstlichem Balsam erhält man auch hier die abweichendsten Bilder. (Pharm.-Ztg. 69. 1037—38. 1924. Leipzig.)

DIETZE.

L. Y. Dyrenforth, *Mitteilung über die Untersuchung von Kreosotöl*. Bei der Unters. von Kreosotölen spielt die Best. der D. der fl. Fraktion 235—315° u. 315 bis 355° eine große Rolle. Vf. berechnet diese nach der Formel $S = \left(\frac{w + wc}{G} \right) k$, wobei $S = D_{16,65}^{38}$, w das Gewicht im Pyknometer, c die Korrektur für 1° über oder unter 38° = 0,0008, G der Wasserwert des Pyknometers bei 38° u. k eine Konstante = Verhältnis $D_{38} : D_{16,65}$ für Wasser. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 16. 698. 1924. Jacksonville [Fla.]

GRIMME.

II. Angewandte Chemie.

I. Allgemeine chemische Technologie.

R. Schöttler, *Der Verbrennungsvorgang in Gas- und Ölmaschinen*. Vf. erörtert die prakt. Erfahrungen beim Verbrennungsvorgang in Gasmotoren, Vergaser-Ölmaschinen, Glühkopfmotoren u. Gleichdruckmaschinen, sowie die angewandten Mittel, um eine gleichmäßige u. vollkommene Verbrennung zu erreichen. Er setzt weiter auseinander, welche Auffassungen verschiedene Forscher über den Verbrennungsvorgang haben u. gibt zum Schluß selbst eine theoret. Unters. u. Berechnung dieses Vorgangs. (Die Wärme 47. 403—5. 416—20. 430—34. 442—45. 455—86. 1924. Braunschweig.)

NEIDHARDT.

Fritz Jaeger, *Pumpen in der chemischen Industrie*. Zusammenfassende Besprechung. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 882—85. 1924. Halle a. S.)

JUNG.

F. Ahrens, *Säurebeständige Gummiauskleidungen*. Beschreibung der Herst. Die Prüfung erfolgt mit einem Induktionsstrom. (Chem.-Ztg. 48. 748. 1924.)

JUNG.

—, *Von der Filtration chemischer Flüssigkeiten*. Bei den Filtern der Enzinger- u. Union-Werke A.-G., Mannheim, wird eine zu Kuchen gepreßte Filtermasse aus Baumwollstoffen verwendet, die gewaschen u. von neuem verwendet werden kann. (Chem.-Ztg. 48. 796—97. 1924.)

JUNG.

M. Löwenberg, *Die elektrischen Gasreinigungsverfahren*. Beschreibung der von den Siemens-Schuckert-Werken hergestellten Elektrofilter zur Abscheidung von Staub aus Gasen. (Zentralbl. d. Hütten u. Walzw. 28. 93—94. 105—8. 1924. Berlin.)

BÖRNSTEIN.

Walter A. Schmidt, *Rückblick über elektrische Fällungen*. Sammelbericht mit besonderer Berücksichtigung des Cottrellverf. u. seiner Modifikationen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1038—41. 1924. Los Angeles [Cal.]

GRIMME.

Deutsche Maschinenfabrik A.-G., Duisburg, *Verfahren und Vorrichtung zur Erwärmung von Gasen, Dämpfen, Wasser o. dgl. mittels Heizgase*. Verf. dad. gek.,

daß je nach Bedarf die Erzeugung des Heizgases selbsttätig unterbrochen bzw. wiedereingeschaltet wird. — Vorr. gek. durch Relais, auf welche die Temperaturschwankungen des zu beheizenden Gases übertragen werden u. welche ihrerseits die Heizvorr. an- bzw. abstellen. — 2 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 405632 Kl. 12e vom 24/2. 1922, ausg. 4/11. 1924.) KA.

Carl A. Agthe, Zürich, *Kontinuierliche Herstellung disperser Systeme*. (D. R. P. 405237 Kl. 12g vom 14/3. 1922, ausg. 29/10. 1924. — C. 1924. I. 1248.) KAUSCH.

Pierre Creuzé, Gabriel Moinet und Société Les Petits Fils de François de Wendel & Cie., Frankreich, *Kolloidale Metalloidlösungen*. Das Metalloid wird in ein mit vier Armen verbundenes Kugelgefäß, von denen zwei als Elektroden wirken u. mit dest. W. gefüllt sind, während zwei zur Zu- u. Abführung des in der Kugel überhitzten Dampfes dienen, eingebracht. Letzterer wird mit dem Dampf des auf elektr. Wege ionisierten Metalloids gemischt. Das Gemisch wird dann abgekühlt u. ergibt die kolloidale Lsg. (F. P. 26239 vom 10/4. 1922, ausg. 5/9. 1923. Zu . zu F. P. 546165; C. 1923. II. 620.) KAUSCH.

Adolf Ott, Recklinghausen, *Einrichtung zur Zerstäubung von Flüssigkeiten zwecks Berieselung von Wasch- und Absorptionstürmen*, bei welcher die Zerstäubung der gesamten zugeleiteten Flüssigkeitsmenge durch mehrere in senkrechter Reihe untereinanderliegende ringförmige Verteilkörper in Teilmengen stufenweise erzielt wird, dad. gek., daß die Verteilkörper, mit Ausnahme des untersten der Reihe, aus einem als Leitfläche für die auftreffende Fl. ausgebildeten, in der Mitte kreisförmig durchbrochenen Teller u. einem diesen umschließenden, zur Zerstäubung der vom Teller abströmenden Fl. dienenden Ring mit wulstartig erhöhtem Rand bestehen. — 3 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Einrichtung. (D. R. P. 404767 Kl. 12e vom 24/9. 1922, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

Carl Holthaus, Dortmund, *Absorptions- und Mischgefäß*, gek., durch einen mit feinen Durchtrittskanälen (Rillen, Nuten o. dgl.) versehenen beweglichen Ventilkörper der bei der Zuführung von Gas oder Luft oder Fl. in das Gefäß den Durchtritt so sperrt, daß das Gas oder die Fl. nur durch die feinen Kanäle in das Gefäß eintreten kann. (D. R. P. 404766 Kl. 12e vom 27/2. 1923, ausg. 25/10. 1924.) KA.

Bruno Waeser, Strausberg b. Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten oder Gasen*, bei deren Mischung Reaktions-, Misch- oder Lösungswärme auftreten, 1. dad. gek., daß die Mischung in einem Mischraum vorgenommen wird, welcher unter einem der entstehenden Mischtemp. entsprechenden Druck gehalten wird. — 2. dad. gek., daß die Mischstoffe über Rückschlagventile einem Mischraum zugeführt werden, dessen Inhalt durch einen beweglichen Belastungskolben unter Druck gesetzt werden kann. — 4 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 404907 Kl. 12e vom 9/9. 1923, ausg. 25/10. 1924.) KAUSCH.

Harold S. Booth und George G. Marshall, Cleveland, Ohio, *Überführung von Stoffen in fein verteilte Form*. Man treibt den Stoff (z. B. Hg) in dispergierter (Dampf) Form in eine Fl. (fl. Fett), die ersteren in dispergierter Form zurückhält. (A. P. 1509824 vom 28/6. 1922, ausg. 30/9. 1924.) KAUSCH.

Max Buchner, Hannover-Kleefeld und Alfred Wakenhut, Hannover, *Vorrichtung zum Filtrieren*, bei welcher gemäß D. R. P. 402252 Filter beliebiger Art zwischen einem mit Bohrung u. Erweiterung zum Sammeln u. zur Ableitung des Filtrats versehenen elast. Zwischenkörper u. einem als Filterkammer dienenden Aufsatz elast. gehalten werden, dad. gek., daß das die Filterkammer aufnehmende Vakuumpfäß mit seinem verbreiterten Stopfenrand dem elast. Zwischenkörper zur Auflage dient. (D. R. P. 403858 Kl. 12d vom 16/5. 1922, ausg. 9/10. 1924. Zus. zu D. R. P. 402252; C. 1924. II. 2287.) KAUSCH.

Otto Begerow und Paul Siede, Kreuznach, Herstellung einer Filterschicht, 1. dad. gek., daß trockne, ganz dünne, poröse u. schleierartige, auf einer Papiermaschine hergestellte zusammenhängende Faserschichten von gleicher oder verschiedener Faserbeschaffenheit angefeuchtet zwischen ebenen parallelen Flächen aufeinandergedrückt u. nach der Pressung getrocknet werden. — 2. dad. gek., daß sie auf eine naß angeschwemmte Schicht aufgelegt wird u. deren Wirkungsgrad vergrößert. — 3. dad. gek., daß sie trocken in einem Anschwemmfilter eingelegt, durch Aufgießen von in Fl. aufgelösten feinen Fasern am Rande abgedichtet wird. (D. R. P. 405 055 Kl. 12d vom 16/4. 1921, ausg. 25/10. 1924.) KAUSCH.

Moriz Weinrich, New York, Kohlenstoffhaltiges Filtermaterial. Man mischt eine Saccharose- u. eine Glucoselsg. mit Kalk, zerbricht die entstandene harte glasartige M. in kleine Stücke, calciniert u. kühlt sie ab. (Holl. P. 6780 vom 10/4. 1919, ausg. 15/5. 1922. A. Prior. 21/6. 1918.) KAUSCH.

C. A. Brackelsberg, Hemer i. W., Gasentwicklungsapparat, dad. gek., daß der Behälter für die Gasentbindungsmasse in eine unbewegliche Gasglocke hineingeschoben ist u. der Säurebehälter aus zwei offenen Kammern besteht, die durch einen Kanal miteinander verbunden sind, von denen eine Kammer durch eine unbewegliche Gasglocke verschlossen u. die andere Kammer durch eine Fl. abgeschlossen ist. (D. R. P. 404637 Kl. 12g vom 14/4. 1923, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

Wilhelm Kochmann, Charlottenburg, Vorrichtung zum Behandeln von Gasen mit Fl., sowie zum Absorbieren u. Waschen von Gasen durch Hindurchtreten einer Gas-Fl.-Säule durch eine auf- u. absteigende Rohrleitung, 1. dad. gek., daß an den zunächst aufsteigenden Teil des Rohrsystems der absteigende Teil derart angeschlossen ist, daß er als Heber wirkt. — 5 weitere Ansprüche betreffen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 404618 Kl. 12e vom 5/9. 1913, ausg. 20/10. 1924.) KAUSCH.

Carbide and Carbon Chemicals Corporation, New York, übert. von: Gail Mersereau, New York, Behandlung von Gasen. Man läßt eine komplexe Mischung von gesätt. u. ungesätt. KW-stoffgasen unter die Oberfläche einer Temp. kontrollierenden Fl. gleichzeitig mit einem Halogen, das mit den ungesätt. KW-stoffen reagiert, eintreten, u. behandelt die flüchtigen Anteile mit einem Regen dieser Fl., worauf man die erhaltenen Prodd. von den nicht zur Umsetzung gekommenen getrennt sammelt. (A. P. 1509603 vom 16/9. 1913, ausg. 23/9. 1923.) KAUSCH.

Elektrische Gasreinigungs-G. m. b. H., Charlottenburg, und Dr. H. Rohmann, Saarbrücken, Elektrische Gasreinigung, dad. gek., daß zur Erzielung günstiger Staubreinigung mit gleicher Klemmenspannung in allen Behandlungsabschnitten der Abstand zwischen den einzelnen in einer Apparatur hintereinanderliegenden Sprüh- u. Abscheidungselektroden im Sinne des Gasstroms stufenweise so vergrößert wird, daß der Einfluß der geladenen Staubteilchen auf die Sprühentladung überall kompensiert wird. (D. R. P. 404619 Kl. 12e vom 17/5. 1922, ausg. 20/10. 1924.) KA.

Alfred O. F. Schroeder, Fürstenwalde a. Spree, Gebrauchsfertige Patrone für Gasreinigung bzw. -trocknung mittels Oberflächen- u. gegebenenfalls Filterwrkg., gek. durch einen einseitig verschlossenen Hohlzylinder, in dem mit Reinigungs- bzw. Trockenmasse gleichmäßig beschickte Einsatzkörper derart befestigt sind, daß das zu reinigende Gas in bekannter Weise einen langen Weg über die Reinigungsmasse hinweg zu nehmen gezwungen ist. — Die Patrone ist besonders zur Reinigung u. Trocknung von Acetylen gas geeignet. (D. R. P. 404104 Kl. 26d vom 1/7. 1922, ausg. 15/10. 1924.) OELKER.

U. S. Industrial Alcohol Co., West Virginia, übert. von: Arthur A. Backhaus, Baltimore, Maryland, Reinigung von Kohlensäure. Von der alkoh. Gärung

stammende Gase werden durch aktive Kohle hindurchgeleitet. (A. P. 1510373 vom 5/5. 1924, ausg. 30/9. 1924.) KAUSCH.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Heinz Thienemann**, Leverkusen), *Trocknen von Gasen und Dämpfen, sowie zum Entwässern von Flüssigkeiten und festen Körpern mittels Aluminiumhydroxyd*, das eine hohe Erhitzung erfahren hat, dad. gek., daß man als Trockenmittel $\text{Al}(\text{OH})_3$ verwendet, das zu festen Stücken gepreßt u. in dieser Form auf Rotglut (400—600°) erhitzt worden ist. (D. R. P. 405238 Kl. 12e vom 25/2. 1921, ausg. 28/10. 1924.) KAUSCH.

Charles Rinkenbach, Mülhausen, Frankr., *Einrichtung zum Abkühlen und Auskrystallisieren von Salzlösungen* in treppenförmig aneinandergereihten flachen Rieseltrögen, die zu auf Fahrgestellen übereinander angeordneten Gruppen vereinigt sind, dad. gek., daß die einzelnen Rieseltröge jeder Gruppe in der Abflußrichtung der Fl. gegen den darunter folgenden Rieseltrög so weit verschoben sind, daß beim treppenförmigen Aneinanderreihen je zweier durch ein Fahrgestell vereinigter Gruppen von Trögen auf geneigten Fahrschienen der Ausflußrand jedes einzelnen Troges der höher stehenden Gruppe über den Einlaufrand eines entsprechenden Troges der tiefer folgenden Gruppe übergreift, so daß die jedem Troge abfließende Fl. unmittelbar in einen bestimmten der folgenden Rieseltröge geleitet wird. (D. R. P. 404620 Kl. 121 vom 5/11. 1921, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

Charles Rinkenbach, Mülhausen, Frankr., *Vorrichtung zum Verteilen von Auskrystallisieren zu bringenden Salzlösungen in Rieseltröge*, gek. durch eine mit Zulauftrichter versehene Verteilungsrinne u. eine an diesen Überlaufrand sich anschließende, flach geneigte Verteilungsplatte, die nahe ihrem unteren Rand in gleich breite Vertiefungen übergeführt ist, an die sich unten Fallröhren anschließen, deren jede in eine der verschiedenen Höhenlagen der zu beschickenden Rieseltröge entsprechend angeordneten Speiserinnen ausmündet. — 2 weitere Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 404621 Kl. 121 vom 5/11. 1921, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

Rotopulsor Akt.-Ges., Schaffhausen, Schweiz, *Überführung krystallisierbarer, amorpher, fester Stoffe in den krystallinischen Zustand*, dad. gek., daß die amorphen Stoffe mit Impfkristallen versetzt u. sodann einem starken Druck ausgesetzt werden, wobei zweckmäßig die Pressung gleichzeitig zur Formgebung benutzt wird. (D. R. P. 404906 Kl. 12c vom 2/11. 1923, ausg. 23/10. 1924.) KAUSCH.

Joh. Mac Lang, Hannover, *Destillierapparat*, bei dem der Kühler den Verdampfungsraum ganz oder teilweise umgibt, dad. gek., daß der Kühler als ein besonderer, in sich abgeschlossener Ringkörper den Kessel mit einem der freien Luft zugänglichen Zwischenraum umgibt, u. zwar in dessen unterem Teil, so daß die Verbindungsrohre zwischen Kochkessel u. Kühler nach unten gerichtet sind. (D. R. P. 404696 Kl. 12a vom 21/1. 1923, ausg. 25/10. 1924.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik (Erfinder: **Martin Müller-Cunradi**), Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur fraktionierten Destillation von verflüssigten Gasgemischen*, besonders zur Zerlegung verflüssigter Kohledestillationsgase, 1. dad. gek., daß die von den abziehenden Dämpfen erzeugten Bewegungen eines Strömungsmessers in zwangsläufige Abhängigkeit von der Gasentwicklung gebracht wird. — 2. dad. gek., daß die Wärme dem nur zum Teil mit verflüssigten Gasen gefüllten Behälter, der zweckmäßig mit Füllkörpern versehen ist, von unten zugeführt wird, u. daß der obere Teil dieses Behälters vor Erwärmung geschützt bleibt. (D. R. P. 405308 Kl. 12a vom 27/6. 1922, ausg. 31/10. 1924.) KAUSCH.

Albert Klein, Stuttgart, *Kältemittel für Kühlsysteme*, 1. dad. gek., daß es im wesentlichen aus nur einer der beiden Isomeren des *Dichloräthylens* besteht. — 2. gek. durch seine Verwendung in einem Kreislauf, bei dem es ständig unter

einem geringeren als Atmosphärendruck steht. (D. R. P. 404960 Kl. 17a vom 14/7. 1923, ausg. 24/10. 1924.) KAUSCH.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, Kristiania, *Katalysator*. Man erhitzt eine reduzierbare Metallverb. mit einem mehrwertigen A. mit oder ohne Zusatzmittel. (N. P. 38200 vom 12/4. 1920, ausg. 5/11. 1923.) KAUSCH.

V. Anorganische Industrie.

Alfred T. Larson, *Verstärkte Ammoniakgewinnung mit praktischen Katalysatoren*. Bericht über die Verwendung von Fe-Katalysatoren u. deren Verstärkung durch gewisse Zusätze, sowie über die Wichtigkeit möglichst reiner Gasgemische. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1002—4. 1924. Washington [D. C.]) GRIMME.

H. A. Doerner, *Gewinnung von Vanadium aus vanadinhaltigem Sandstein*. Der in Frage kommende Stein enthielt etwa 3% V₂O₅. Es werden folgende Methoden zur Gewinnung des V erörtert: 1. Einfaches Rösten mit nachfolgendem Auslaugen von heißem H₂O u. anderen Reagentien; 2. Schmelzen mit NaHSO₄ u. anschließendem Auslaugen mit heißem H₂O; 3. Schmelzen mit Salz u. Soda u. nachfolgendem Auslaugen mit heißem H₂O u. 4. Aufschluß des gerösteten Gesteins unter Druck mit H₂SO₄ u. Salz mit nachfolgendem Auslaugen mit heißem H₂O. Die Ausbeuten schwanken zwischen 35,3% bei 1 bis 93,3% bei 4. Bei 3 ist die Ausbeute 75—77%. Für die Praxis eignet sich am besten 3, da bei dem Aufschluß mit H₂SO₄ die Kosten für Reagentien u. App. verhältnismäßig hoch sind. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 429. 1924.) GOTTFRIED.

J. H. Frydender, *Kieselsäuregel, Herstellung, Eigenschaften und Verwendung*. Vf. behandelt die Eigenschaften des *Kieselsäuregels*, die Verwendung als *Absorptionsmittel* u. als *Katalysatorträger* u. die Herst. nach den Verff. von PATRICK, HERRMANN, BAYER u. a. (Rev. des produits chim. 27. 613—16. 1924.) JUNG.

Werner Mecklenburg, *Über aktive Kohle*. Vortrag über Herst. u. Eigenschaften. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 873—77. 1924. Aussig a. E.) JUNG.

Berthold Block, *Die deutsche Entfärbungskohle Polycarbon*. Sie wird hergestellt von der MICHAEL-A.-G.-Berlin; die Korngröße kann beliebig, den jeweiligen Verhältnissen entsprechend gewählt werden. Die Kohle ist völlig neutral, beeinflußt also die Alkalität des Zuckersaftes nicht. Man muß danach streben, auf dem Filter eine Schicht des *Polycarbons* von 10—20 mm zu erzeugen. Dabei ist darauf zu achten, daß die Entfärbungskohle nicht als Filter dienen soll, sondern nur zum Entfärben, anderenfalls würde die entfärbende Wrkg. der Kohle beträchtigt werden. Man soll deshalb den Zuckersaft, bevor er zum Entfärbungsfilter kommt, völlig blank u. klar filtrieren. Anfangs beträgt die Entfärbung 90—95%; sie geht allmählich zurück, kann aber leicht wieder hergestellt werden. (Zentralblatt f. Zuckerind. 32. 1080—82. 1924. Charlottenburg.) RÜHLE.

Carl Elschner, *Die Verarbeitung von Seewasser zu hochwertigen Produkten in Kalifornien*. Beschreibung der Gewinnung von NaCl, MgSO₄, KCl, Carnallit. (Chem.-Ztg. 48. 759—61. 1924. Cosamalodpan [Mexico].) JUNG.

—, *Elektrolytische Alkali- und Chlorherstellung*. Die Anlage der Canadian Salt Company wird ausführlich beschrieben. Die entstehende Lauge enthält pro 1 l 750 g NaOH, 17,5 g NaCl, 0,6 g Na₂SO₄ u. 0,17 g Fe. Das entweichende Cl enthält 95% Cl₂, 1,2% CO₂, 1% H₂ u. Spuren von CO. Diese Beimengungen bleiben bei der Verflüssigung des Cl₂ zurück. Das bei der Verflüssigung entweichende Cl₂ wird zur Herst. von Ca-Hypochlorit verwandt. Die Eigenschaften des hierzu zu verwendenden Kalkes u. die ganze Anlage werden beschrieben. (Chem. Trade Journ. 75. 360—61. 391. 1924.) GOTTFRIED.

D. A. Pritchard und **G. E. Gollop**, *Die Verfahren der Canadian Salt Company zur Herstellung von Alkali-Chlorprodukten*. Ausführliche Beschreibung der

Fabrikation an der Hand zahlreicher Bilder. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1056—62. 1924. Windsor [Ont.]) GRIMME.

E. J. Fox und C. W. Whittaker, *Kali aus Zementstaub. Konzentration durch Schlammung mit Luft*. Vff. beschreiben ein Verf., welches durch Gebläseluft den Zementstaub in verschiedene Fraktionen zerlegt. Alle enthalten gewisse Mengen K₂O, doch nimmt der Gehalt zu mit dem Feinheitsgrade, da das K₂O hauptsächlich im feinsten Staube enthalten ist. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1044—1046. 1924. Washington [D. C.]) GRIMME.

L. A. Pratt, *Die Herstellung von Natriumhyposulfit*. Beschreibung einer prakt. Einrichtung für den Großbetrieb an der Hand eines instruktiven Bildes. (Ind. and Engin. Chem. 16. 676—77. 1924. Boston [Mass.]) GRIMME.

Oswald von Faber, 'st. Gravenhage, Holland, *Gewinnung von Jod aus jodhaltigen Flüssigkeiten* mit Hilfe von Adsorptionsmitteln, insbesondere aktive Kohle, 1. dad. gek., daß man die Fl. mit einer solchen Menge des Adsorptionsmittels behandelt, die gerade zur vollständigen Adsorption des J notwendig ist, u. daß man das Adsorptionsmittel ohne vorherige Wiederbelebung für weitere Chargen J-haltiger Fl. anwendet. — 2. dad. gek., daß man bei jeder neuen Charge eine kleine Menge frischen Adsorptionsmittels zugefügt. (D. R. P. 398317 Kl. 12i vom 14/4. 1922, ausg. 18/10. 1924.) KAUSCH.

Johannes Boedler, Potsdam, *Herstellung von trockenem und chemisch reinem Halogenwasserstoff*, dad. gek., daß man Halogen in einer Siedeatmosphäre auf Tetrahydronaphthalin in der Wärme zur Einw. bringt. (D. R. P. 405376 Kl. 12i vom 28/4. 1922, ausg. 31/10. 1924.) KAUSCH.

L'Air Liquide, Soc. anon. pour l'Étude et l'Exploitation des Procédés G. Claude, Paris, *Ammoniaksynthese*. Die Rk. wird unter Drucken von 400—200 at. in Ggw. eines katalyt. Stoffes derart durchgeführt, daß nach Einleiten der Rk. durch äußere Wärmezufuhr die Reaktionstemp. mittels der bei der Vereinigung der Elemente entwickelten Wärme unter gleichzeitigem Ableiten jeglichen Wärmeüberschusses nach außen, auf etwa 500—700° gehalten wird. (Oe. P. 96786 vom 16/4. 1920, ausg. 25/4. 1924. F. Prior. 31/3. 1917.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Vorrichtung zur elektrischen Heizung von Druckgasen*, z. B. des N₂-H₂-Gemischs für die NH₃-Synthese. Diese besteht aus einem die Hin- u. Rückleitung des Stromes enthaltenden, einseitig in den zu heizenden App. einführbaren Heizkörper, der einen großen Leitungsquerschnitt aufweist u. nur auf einer Seite in dem Hochdruckapp. befestigt wird. (D. R. P. 405309 Kl. 12g vom 14/7. 1921, ausg. 28/10. 1924.) KAUSCH.

Woodall, Duckham & Jones (1920) Ltd., Oldbury S. C. Syndicate Ltd. und Arthur Mc Dougall Duckham, London, *Bindung von Stickstoff mittels Kohlenstoffs und Bariumoxyds*. (D. R. P. 402266 Kl. 12k vom 29/9. 1922, ausg. 18/9. 1924 u. Aust. P. 9819 vom 8/11. 1922, ausg. 10/4. 1923. E. Prior. 20/12. 1921. — C. 1923. IV. 111.) KÜHLING.

Wallace & Tiernau Co., Inc., Belleville, N. J., übert. von: John C. Baker, Nutley, N. J., *Stickstofftrichlorid*. Man mischt Cl₂-W. u. ein NH₄-Salz oder NH₃-Lsg. miteinander in Berührung, läßt die Lsg. stehen u. entfernt alsdann das gebildete NCl₃ durch einen hindurchgeleiteten Luftstrom. (A. P. 1510132 vom 21/4. 1924, ausg. 30/9. 1924.) KAUSCH.

Frans Georg Liljenroth, Stocksund, *Phosphorsäure und Ammoniak*. Phosphornitrid wird mit Wasserdampf in NH₃ u. H₃PO₄ übergeführt. (N. P. 38466 vom 19/8. 1922, ausg. 3/12. 1923. Schwed. P. 55557 vom 6/9. 1921, ausg. 13/11. 1923.) KAUSCH.

Chemical Construction Company, Charlotte, *Phosphorsäure*. Luft oder ein

anderes Oxydationsmittel wird in den Teil der Phosphat-Kieselsäure-Kohle-Beschickung eines elektr. Ofens geblasen, woselbst P-Dämpfe gebildet werden. (N. P. 38530 vom 10/6. 1922, ausg. 10/12. 1923.) KAUSCH.

Charles L. Parsons, Hawkinsville, Georgien, übert. von: Harry P. Bassett, Philadelphia, *Arsenik*. Der W. l. As-Verbb. enthaltende Metallstaub oder Rauch wird mit h. W. ausgelaugt u. der Rückstand mit einer h. Alkali enthaltenden Lsg. extrahiert, um Dialkaliarsenikverbb. zu erhalten. (A. P. 1509688 vom 13/8. 1923, ausg. 23/9. 1924.) KAUSCH.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, (Erfinder: Alwin Mittasch und Josef Jannek), Ludwigshafen a. Rh., *Herstellung einer aktiven Kohle* aus C-haltigem Material, dad. gek., daß man dieses mit beschränkten Mengen Nitraten der Alkalien, einschließlich des NH₃, oder der Erdalkalien, einschließlich des Mg, behandelt. (D. R. P. 405312 Kl. 12i vom 26/5. 1920, ausg. 30/10. 1924.) KAUSCH.

Mineralchemische Gesellschaft m. b. H., Leipzig, *Erzeugung von Entfärbungskohle* durch Verkohlung von mit Salz imprägnierten organ. Stoffen über Luftzutritt, dad. gek., daß als Imprägnierungsmittel *K-Acetat* verwendet wird, welches nach der Verkohlung zweckmäßig durch verd. HCl entfernt wird. (D. R. P. 405377 Kl. 12i vom 18/11. 1922, ausg. 31/10. 1924.) KAUSCH.

U. S. Industrial Alcohol Co., West Virginia, übert. von: Arthur A. Backhaus, Baltimore, Maryland, *Entfärbungskohlen*. Melassedestillationsrückstände werden auf 25—30° Bé eingedampft, mit Absorptionsmaterial vermischt u. in der Retorte auf 750° erhitzt, wobei man vor oder kurz vor Beendigung des Glühens Dampf einführt. (A. P. 1510131 vom 7/5. 1919, ausg. 30/9. 1924.) KAUSCH.

E. Urbain, Paris, *Adsorptionskohle*. Man pulverisiert ein vorgekohltes Material (Torf, Braunkohle) u. behandelt das Pulver alsdann mit einer Säure oder einer Lsg. eines flüchtigen Salzes u. hierauf mit einem Bindemittel wie Gluten, das in der Fl. unl. die Poren der Kohle nicht durchdringt. Die pastöse M. wird in gleichförmige Stücke auf mechan. Wege übergeführt, getrocknet u. im Vakuum oder einer inerten Atm. auf über 800° erhitzt. (E. P. 218242 vom 19/3. 1924, Auszug veröff. 20/3. 1924. Prior. 25/6. 1923.) KAUSCH.

John Wood Leadbeater, Doncaster, England, *Entfärbungskohle aus Torf*. Getrockneter, fein zerteilter Torf wird mit fein verteiltem Ätzkalk gemischt, das Gemisch gegläht u. der Rückstand mit einer anorgan. Säure ausgewaschen. Die gereinigte Kohle mischt man mit Kieselgur, erhitzt u. trocknet das Gemisch. (A. P. 1510284 vom 12/5. 1919, ausg. 30/9. 1924.) KAUSCH.

Industrial Research Co., San Francisco, übert. von: Clinton E. Dolbear, San Francisco, *Trennung von Alkalisalzen*. Man gibt zu der Lsg. der Salzgemische NH₃ zwecks selektiver Fällung. (A. P. 1510046 vom 18/8. 1923, ausg. 30/9. 1924.) KAUSCH.

R. Roos & Co., Berlin, *Herstellung von Schwefelnatrium* durch Schmelzen von Na₂SO₄ u. Einwirkenlassen von Reduktionsmitteln auf die Schmelze, dad. gek., daß man das Sulfat im Na₂S-Handofen zuerst zum Schmelzen bringt u. dann in diesem Ofen auf die geschmolzene M. Kohle oder reduzierende Gase einwirken läßt. (D. R. P. 404410 Kl. 12i vom 17/1. 1924, ausg. 17/10. 1924.) KAUSCH.

André Edouard Paul Bourdet, Paris, *Reduzieren von Calciumsulfat zu Schwefelcalcium*. (D. R. P. 404531 Kl. 12i vom 5/3. 1922, ausg. 21/10. 1924. — C. 1923. IV. 94.) KAUSCH.

Nils Backman, Stockholm, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Chlorkalk* in Etagenapp., wobei das Cl₂-Gas im Gegenstrom zu der von oben nach unten bewegten festen Reaktionsmasse strömt. Verf., 1. dad. gek., daß durch eine geregelte Kühlung der einzelnen Etagen des App. die Temp. der festen Reaktionsmasse zum allmählichen Sinken in dem Maße, wie die Chlorkalkbildung ansteigt,

gebracht wird. — 2. dad. gek., daß die Kühlung im oberen Teil des App. zwischen 30 u. 50° u. im unteren Teil zwischen 15 u. 25° gehalten wird. — Vorr. mit übereinanderliegenden Zwischenböden, welche je mit einem Kühlrohr oder Kühlkasten mit besonderer Zu- u. Abflußleitung für Kühlwasser versehen sind, die derart eingerichtet ist, daß die Kühlwassermenge einerseits an einem freien, in einem Trichter oder eine Rinne mündenden Abflußstutzen beobachtet werden kann, während die Temp. des abfließenden W. an Thermometern abgelesen werden kann, die an den einzelnen Abflußleitungen angebracht sind. Weitere 3 Ansprüche betreffen Ausführungsformen der Vorr. (D. R. P. 404768 Kl. 12i vom 16/12. 1922, ausg. 31/10. 1924.) KAUSCH.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken A.-G. (Erfinder: B. C. Stuer), Aachen, Gewinnung von *Strontiumhydroxyd* aus SrS, 1. dad. gek., daß dieses mit kaust. Alkalien in Ggw. von W. behandelt wird. — 2. gek. durch die Verwendung von NH₃ in Ggw. der Hydroxyde der fixen Alkalien. — 3. gek. durch wiederholte Benutzung des aus der Mutterlauge des Sr(OH)₂ ausgetriebenen NH₃ zur Abscheidung neuer Mengen von Sr(OH)₂. (D. R. P. 404769 Kl. 12m vom 28/9. 1923, ausg. 21/10. 1924.) KAUSCH.

Electric Smelting & Aluminium Company, Swaren, N. J., übert. von: **Alfred H. Cowles**, Swaren, *Alkalien und Tonerde*. Leucit, Feldspat u. ähnliche Aluminiumsilicate werden mit soviel Na₂CO₃ gesintert, daß ein 1 Mol. SiO₂ auf 2 Mol. Erdalkalioxyd u. weniger als ²¹/₁₀₀ Mol. Alkalioxyd enthaltendes Prod. entsteht, das ausgelaugt wird. (A. P. 1508777 vom 20/11. 1915, ausg. 16/9. 1924.) KAUSCH.

Texas Company, New York, übert. von: **George W. Gray**, New York, und **Frank W. Hall**, Port Arthur, Texas, *Aluminiumchlorid*. Man erhitzt ein Gemisch von Al₂O₃ u. Kohle u. chloriert das verkokte Prod. (A. P. 1508451 vom 1/12. 1921, ausg. 16/9. 1924.) KAUSCH.

Ralph H. Mc Kee, New York, *Aluminiumchlorid*. Al-enthaltendes Material wird in Ggw. aktiver Kohle mit Cl₂ behandelt. (A. P. 1509605 vom 5/10. 1923, ausg. 23/9. 1924.) KAUSCH.

Ture Robert Haglund, Stockholm, *Aluminiumsulfid*. Man läßt auf ein Al₂O₃-haltiges Material, wie Bauxit, Alaunschiefer, Feldspat, Kohle in Ggw. einer S-Metallverb. in der Hitze einwirken: Al₂O₃ + 2SiO₂ + 3FeS + 7C = Al₂S₃ + Fe₃Si₂ + 7CO. (N. P. 38590 vom 1/12. 1921, ausg. 17/12. 1923. Schwed. P. 54107 vom 12/3. 1920, ausg. 28/3. 1923.) KAUSCH.

Hugo Bunzel, München, *Herstellung von Alkali- (Erdalkali-) Schwefeleisenverbindungen und den Hydraten der Alkalien oder der alkalischen Erden mittels hydratischer Eisensauerstoffverbindungen* in bas. Form, dad. gek., daß diese Eisenhydrate mit den Sulfiden der Alkalien oder Erdalkalien behandelt werden. — 2. gek. durch gleichzeitige Anwendung von Alkali- u. Erdalkalisulfid, so daß neben einer Erdalkali-Schwefeleisenverb. gleichzeitig das Hydrat des Alkali entsteht. — Nutzbarmachung des in den Schwefeleisendoppelverb. enthaltenen Alkalis oder Erdalkalis durch Behandlung der durch 1. u. 2. erhaltenen Doppelverb. mit CO₂-freier Luft, O₂, SO₂, CO₂ oder Metallsalzen, namentlich FeCl₂, zur Erzielung von Thiosulfaten bzw. Carbonaten u. anderen Salzen der Alkalien oder alkal. Erden. (D. R. P. 404245 Kl. 12l vom 3/1. 1920, ausg. 16/10. 1924.) KAUSCH.

Metalltwerke A.-G. für Metallveredelung, München, *Umwandlung solcher Metalle und Legierungen, die von Schwefelsäure nicht oder nur langsam gelöst werden, in die entsprechenden Sulfate unter Verwendung von Salpetersäure*. Man läßt zunächst konz. HNO₃ für sich solange allein auf das Metall (Cu, Ni, Messing) einwirken, bis der größte Teil der Säure gebunden ist, hierauf trennt man die noch stark saure Nitratlauge vom Metall u. läßt nach Zugabe der erforderlichen Menge

konz. H₂SO₄ auskristallisieren, worauf die Krystalle von Mutterlauge getrennt u. gewaschen werden, während die Mutterlauge u. die Waschlauge zum Zersetzungsprozeß zurückgeführt werden. (Oe. P. 95700 vom 3/9. 1921, ausg. 10/1. 1924.)

KAUSCH.

Metals Extraction Corporation Limited, London, *Reinigung von Zink-, besonders Zinksulfatlösungen*. Die Lsgg. werden in üblicher Weise von Fe, As, Sb, Cu u. Cd befreit, dann bei 80° mit einem Metallsuperoxyd, vorzugsweise PbO₂ behandelt, um Co zu fällen u. schließlich bei 80—100° der Einw. von fein gepulvertem Zn ausgesetzt, wodurch Ni entfernt wird. (N. P. 37709 vom 21/8. 1919, ausg. 20/8. 1923.)

KÜHLING.

Ferdinand Krauss und **Hans Kükenthal**, Braunschweig, *Darstellung reiner, insbesondere alkali- und chlorfreier Rutheniumverbindungen*. (D. R. P. 405313 Kl. 12n vom 6/12. 1923, ausg. 31/10. 1924. — C. 1924. I. 1347.)

KAUSCH.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

Léonce Fabre, *Die Spezialmaterialien für die chemische Industrie*. Besprechung der Eigenschaften u. Verwendbarkeit von chem. Tonwaren, Pyrexglas, geschmolzener reiner SiO₂ u. geschmolzener SiO₂ „Silis.“ (Rev. chimie ind. 33. 160—64. 1924.) SÜ.

Arnaldo Mauri, *Die Gläser für die analytischen Arbeiten und ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften*. Vf. untersucht Gläser der Glasfabrik Murano auf ihr chem. u. physikal. Verh. u. vergleicht sie mit den Eigenschaften der Jenaer Gläser. Er unterscheidet saure u. neutrale Gläser. Die ersteren kann man, wenn sie sorgfältig gearbeitet sind, großen Temp.-Unterschieden aussetzen. Beim Arbeiten mit W., Säuren u. Salzen kann man mit sauren Gläsern arbeiten, da die Angreifbarkeit dieser Reagentien auf das saure Glas während der kurzen Dauer der Einw. vernachlässigt werden kann. Arbeitet man dagegen mit Alkalien, so muß man auf die therm. Widerstandsfähigkeit des sauren Glases verzichten u. mit neutralem Glas arbeiten, da das saure Glas schon in kurzer Zeit von den Alkalien stark angegriffen wird. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 6. 429—31. 1924.) GOTTFRIED.

Oscar Knapp, *Das Bleiglas und die Glasformel*. Die Glasformeln haben bei den Bleigläsern wenig Gültigkeit; die Aufstellung einer Normalformel hat weder theoret. noch prakt. Zweck. Die Grenzwerte der Bleigläser umfassen einen viel größeren Bereich als die der Kalkgläser; denn die Leichtschmelzbarkeit des Bleioxyds ermöglicht eine sehr hohe Silicierung bis über die Grenze $z = 5 (x^2 + 1)$; andererseits erlaubt seine Schwerlöslichkeit u. seine chem. Widerstandsfähigkeit auch die Herst. haltbarer Gläser mit weniger als $z = 2 (x^2 + 1) \text{SiO}_2$. (Sprechsaal 57. 512—14. 1924.)

WECKE.

E. Zschimmer, *Bemerkungen zu den Natron-Kalk-Kieselsäurediagrammen von F. Gelstharp und J. C. Parkinson* Krit. Vergleichung der Haltbarkeitsgrenzen der Natron-Kalk-Silicatgläser nach GELSTHARP u. PARKINSON mit den Grenzlinien, die Vf. unter Benutzung der Beobachtungen von WEBER, BENRATH, MYLIUS, FÖRSTER u. a. in einem Vierdimensionaldiagramm der Spiegelgruppe gezogen hat. (Sprechsaal 57. 466—68. 1924. Karlsruhe.)

WECKE.

E. Spindler, *Die Brennfehler des Hartporzellans*. I. Ihre Grundlagen und Ursachen. II. Ihre Beziehungen zum Ofensystem. I. 1. Die Grundlagen: a) die Vorgänge im Scherben beim Brand, b) der Aufbau der Hartporzellanmasse. 2. Die Ursachen: a) Temperaturfehler, b) Atmosphärenfehler. — II. 1. Die brenntech. Bedingungen für ein zweites Ofensystem: a) Möglichkeit guter Temp.-Regulierung, b) Möglichkeit, wirtschaftlich eine genügend hohe Gasbrandtemp. zu erreichen, c) gleichmäßige Wärmeverteilung über den Ofeninhalt, d) Möglichkeit guter Atmosphärenregulierung. 2. Die brenntech. Bedingungen u. das Ofensystem: a) der Rundofen, b) der Gaskammerofen, c) der Tunnelofen, d) Vergleich der 3 Ofensysteme

in bezug auf die brenntechn. Bedingungen. 3. Die Brennfehler u. das Ofensystem: a) Temp.-Fehler, b) Atmosphärenfehler, c) Vergleich der 3 Ofensysteme in Bezug auf Brennfahlermöglichkeiten. — Die Vorgänge im Scherben beim Brande der Hartporzellanmasse bestimmen nicht nur deren Zus. u. Aufbereitung, sondern auch die Feuerführung in Bezug auf den zeitlichen Temp.- u. Atmosphärenverlauf, sowie auch die Ofenkonstruktion. (Keram. Rdsch. 32. 542—47. 589—92. 602—5. 1924.)

WECKE.

Alfred Francis Joseph und John Stanley Hancock, *Die Zusammensetzung und Eigenschaften von Tonerde*. Die chem. u. physikal. Eigenschaften von ca. 15 Tonerden verschiedener Herkunft wurden bestimmt. Die chem. Zus. wechselte stark, besonders das Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ (A), das Werte von 2,11 bis 7,67 zeigte. Um eine Gewähr für die Homogenität der Materialien zu haben, wurden nur die Anteile von weniger als 0,002 mm Durchmesser, bestimmt durch die Schwebzeit in W., benutzt. Es zeigte sich, daß eine Beziehung zwischen A u. den typ. Tonerdeigenschaften besteht, die am ausgeprägtesten bei den plast. Tonen sind. Als ein gutes Maß für die Plastizität betrachten Vf. solche Eigenschaften, die sich durch Glühen der Materialien oder Behandlung mit Elektrolyten stark ändern. Sie führen als solches das „Feuchtigkeitsäquivalent“ ein, d. h. den %-Gehalt W., die die gut durchfeuchtete M. nach dem Zentrifugieren unter bestimmten Bedingungen zurückhält. Es scheint auch mit A verknüpft zu sein, z. B. zeigte Kaolin (A = 2) ein Feuchtigkeitsäquivalent von 44, nach dem Glühen 58, ohne Glühen, aber nach Behandlung mit 3%ig. Na_2CO_3 -Lsg. 49. Die entsprechenden Zahlen sind für Löß (A = 3,9) 37,8, 11,1 u. 51,3 u. für Bentonit (A = 6,9) 118, 47,1 u. 180. Auch das Verh. gegen NaOH u. Neutralsalze, insbesondere Basenaustausch u. Erzeugung von Acidität in neutralen Lsgg. dürfte mit A verknüpft sein. (Journ. Chem. Soc. London 125. 1888—95. 1924. Khartoum, Wellcome Trop. Res. Lab.) HERTER.

A. Simon, *Erzeugung von glasierten Steingutplatten*. Überblick über die rationelle Einrichtung u. Arbeitsweise einer neuzeitlichen Wandplattenfabrik. (Ind. u. Technik 5. 220—25. 1924.)

WECKE.

A. Berge, *Magnesia als keramisches Rohmaterial*. Bericht über Verss. zur Herst. von Zementen aus Magnesia unter Zusatz von Chloriden. (Sprechsaal 57. 454—56. 1924. Bunzlau.)

WECKE.

V. Rodt, *Über das Verhalten der Alkalien des Zementes bei Lagerung von Zement- und Zementmörtelkörpern in Wasser*. Bei Lagerung eines Druckwürfels (1:3) in dest. W. ging innerhalb 28 Tagen die Hälfte des Gesamtalkaligehaltes des Würfels in die Lagerungsf. über. Bei Lagerung von reinem Zement in Leitungswasser verschwand dessen Kalk u. Magnesia; dagegen ging in der Lagerungsf. Soda in Lsg.; bei Zusatz von Zucker zeigte sich auch Ätznatron. (Zement 13. 470 bis 472. 1924. Berlin.)

WECKE.

Hans Hirsch, *Zement-Kalke*. Zementkalk ist ein hochwertiger hydraul. Kalk, der zwischen den löschfähigen Wasserkalken u. dem Romankalk bzw. -zement steht. Zur Nachprüfung dieser Abgrenzung führte Vf. synthet. Arbeiten aus, deren Prodd. chem., mech.-techn. u. mkr. geprüft wurden. (Tonind.-Ztg. 48. 929—32. 1924. Berlin.)

WECKE.

Walter Dyckerhoff, *Was ist Alit? Neue Untersuchungen über die Konstitution der Portland-Zement-Klinker*. Auf Grund seiner Verss. u. der großen Neigung des α -Bicalciumsilicats, aus basischen Schmelzen der verschiedensten Zus. im System Kalk-Kieselsäure-Tonerde als primäre Phase auszukristallisieren, u. dessen Eigenschaften hydraul. Erhärtung ist Vf. der Ansicht, daß das α -Bicalciumsilicat den Träger des Alit im Portlandzementklinker bildet. (Zement 13. 455—57. 467—72. 1924.)

WECKE.

H. K. Benson, J. S. Herrick und T. Matsumoto, *Die Löslichkeit von Portlandzement in Mitteln, welche die Verwitterung befördern.* Die Zers. von Zement, durch W. erfolgt vor allem durch Hydrolyse des vorhandenen *Tricalciumsilicats* gemäß der Gleichung: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3,5\text{H}_2\text{O} = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$. Die vorhandenen Al- u. Fe-Verbb. werden kaum angegriffen, da der wss. Auszug fast ausschließlich aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ besteht. In dest. W. ist die Löslichkeit sehr gering, Ggw. von CO_2 u. gel. organ. Substanz erhöht sie. Sie geht konform mit der Anhydrierung. Je geringer der Gehalt an gebundenem W., desto höher die Löslichkeit. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1063—66. 1924. Seattle [Wash.]) GRIMME.

Karl Biehl, *Hochwertige deutsche und ausländische Portlandzemente.* Vf. prüfte 3 deutsche hochwertige Portlandzemente u. den Schweizer Zement Holderbank nach den deutschen Normen. Die gefundenen Zahlen ergeben, auch auf die Schweizer Normen umgerechnet (nach diesen wird mit der Fallramme statt mit dem Hammerapp. u. mit anderem Normensand gearbeitet), daß in Deutschland hochwertige Zemente von gleicher Güte u. Vollkommenheit hergestellt werden wie im Ausland. (Tonind.-Ztg. 48. 819—20. 1924. Lengerich i. W.) WECKE.

Dahlke, *Hochwertiger Zement und Betonfestigkeiten.* Vergleichende Druck-Verss. mit Schachtofenzement in den Mischungen 1:3, $1\frac{1}{4}$:3, $1\frac{1}{2}$:3 u. 2:3, einmal mit Normensand, zum andern mit Mauersand + Betonkies. (Zement 13. 481—82. 1924. Ennigerloh.) WECKE.

E. Probst, *Zerstörungen an Beton- und Eisenbetonbauten bei Gas- und Wasserwerken. Ursachen und Schutzmaßnahmen.* Die Zerstörungen entstehen meist durch Angriffe auf den Ca-Gehalt des Zements von Seiten kohlenaurer oder l. Sulfate etc. enthaltender Wässer oder durch das Rosten der Fe-Einlagen. Die Schutzmaßnahmen haben sich nach den örtlichen Umständen zu richten: besonders empfohlen wird die Anwendung SiO_2 -reichen u. Al_2O_3 -haltigen Zements. (Gas- u. Wasserfach 67. 513—15. 1924. Karlsruhe.) BÖRNSTEIN.

Graham L. Montgomery, *Mechanische Behandlung des Materials für die Fabrikation von Verblendziegeln.* Der nach neuzeitlichen Grundsätzen eingerichtete Betrieb der Bradford Brick and Tile Co. wird ausführlich beschrieben. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 413—16. 1924.) GOTTFRIED.

H. Schilling, *Beitrag zur Bewertung des Kalkes bei der Fabrikation von Silikasteinen.* Bei dem verwendeten Kalk muß der CaO-Gehalt bestimmt werden, da 2% CaO berechnet auf den fertiggebrannten Stein erforderlich sind. Langes Lagern des Kalkes oder der Kalkmilch ist zu vermeiden. (Chem.-Ztg. 48. 787. 1924. Wirges, Westerwald.) JUNG.

André Lamure, *Über die Wahl der motorischen Kraft für keramische Betriebe, insbesondere für Ziegeleien.* Gegenüberstellung des Gesteigungspreises der motor. Kraft der verschiedenen Erzeugungsarten, auf Brennstoff umgerechnet. Für Ziegeleien verdient die Dampfkraft den Vorzug. (Céramique 27. 305—6. 1924.) WECKE.

Karl Biehl, *Deutscher und Schweizer Normensand.* Der Schweizer Normensand ist kein reiner Quarzsand; er gibt niedrigere Druckfestigkeits- u. höhere Zugfestigkeitswerte als der deutsche Normensand. Die Unterschiede sind umso geringer, je größer der Wirkungsgrad des Zements ist. Die Festigkeitsunterschiede, die beide Sande ergeben, gleichen sich nach längerer Zeit aus. Das Wertverhältnis der mit dem deutschen Hammerapp. hergestellten Proben zu den mit der schweizer Fallramme erzeugten ist rund 73%. (Zement 13. 442—44. 453—55. 1924. Lengerich i. W.) WECKE.

H. Bach, *Die Bewertung und Verwendung des Trasses.* Schluß. (Vgl. Tonind.-Ztg. 48. 812; C. 1924. II. 2361.) Traß für sich ist kein Bindemittel, sondern nur ein Vergütungsstoff für andere Bindemittel, jedoch nicht für alle. Alle Bindemittel, die „kalkig“ abbinden u. fast alle Portlandzemente können durch Traßzusatz ver-

bessert werden. Wichtig ist dabei sorgfältige Mischung. (Tonind.-Ztg. 48. 820—21. 1924. Essen.) WECKE.

Otto Ruff, *Die Verarbeitung unplastischer Oxyde zu keramischen Gegenständen und einiges von der Verwendbarkeit dieser*. Vorschriften zur Herst. plastischer Massen aus SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ u. CeO₂ durch Behandlung mit Säure u. ihre Behandlung beim Brennen. (Keram. Rdsch. 32. 605—9. 1924. Breslau.) WECKE.

Felix Linke, *Temperaturmessungen in der Keramik*. Beschreibung der Anwendung des Ardometers u. des Glühfadenpyrometers von HOLBORN u. KURLBAUM in keram. Ofenbetrieben. (Tonind.-Ztg. 48. 941—44. 1924. Berlin.) WECKE.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Adolf Mayer, *Die Grenzen der Liebig'schen Agrikulturchemie*. Geschichtlicher Rückblick des Vfs. über seine Stellung gegenüber LIEBIG. (Naturwissenschaften 12. 905—11. 1924. Heidelberg.) BEHLE.

E. John Russell, *Die gegenwärtigen Probleme der landwirtschaftlichen Produktion*. (Chemistry and Ind. 43. 888—95. 1924.) BERJU.

Harald R. Christensen, *Untersuchungen über die Löslichkeit verschiedener Phosphate*. Die Löslichkeit der P₂O₅ in den Phosphaten nach ½std. Behandlung mit 2%ig. Citronensäure schwankte von 8,7% (Kragerö-Apati) bis 44,8% (Obolenphosphat). Die Apatite besitzen die geringste Löslichkeit. In CO₂-haltigem W. lösten sich 0—43,2 mg P₂O₅ im l. u. 22 bis 535 mg CaO, wobei niedriger P₂O₅-Gehalt mit hohem CaO-Gehalt zusammenfällt. Bernard- u. Tetraphosphat verhalten sich in ihrer Löslichkeit wie Rohphosphate, während Rhenania-Vesta- u. Supraphosphat II. sind. „Offen-Herd-Schlackenphosphate“ zeigten bei einem Gehalt von 12,4—17,9% Gesamt-P₂O₅ eine Löslichkeit in Citronensäure von 10—93% u. eine Citralöslichkeit von je 47%. Biol. Verss mit Azobakter zeigten, daß nur die Nauraphosphate imstande sind, den Bakterien die nötige P₂O₅ zu liefern. Im Gegensatz hierzu wuchs Azobakter gut bei geringen Thomasmehlgaben, während größere Mengen die Vegetation hinderten. Knochenmehl versagte in dieser Beziehung vollständig. Durch Azobakter konnte der Unterschied zwischen Tri- u. Bicalciumphosphat festgestellt werden, wobei ersteres das Wachstum nicht ermöglichte. Bei künftigen Unters. über den Wert von Phosphaten wird die Azotobakterprobe stets mit herangezogen werden müssen. (Tidskrift for Planteavl 24. 513. 1923; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 53. 314—15. 1924.) BERJU.

Fr. Lang und L. F. Kuchler, *Beiträge zur Stickstoffdüngung der Wiesen auf Grund dreijähriger Düngungsversuche der Bayer. Landesanstalt für Pflanzenbau und Pflanzenschutz München in den Jahren 1921—1923*. Durch die auf 7 Gütern durchgeführten N-Düngungsverss. wurde nachgewiesen, daß es möglich ist, durch starke N-Gaben (40 bis 200 kg/ha) Mehrerträge an Heu bis zu 70% zu erzielen. Die günstigsten Wrkkg. wurden durch 100 kg N (ausnahmsweise 150 kg) meist in Form von (NH₄)₂SO₄ erzielt. Dann folgte Kalk-N besonders auf kalkarmen Böden im Winter gegeben. Die Anwendung des N war restlos erfolgt. Durch die starke N-Düngung wurden die Leguminosen teilweise zurückgedrängt, doch ist die N-sparende Wirkung dieser nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Eine nachteilige Versäuerung des Bodens durch (NH₄)₂SO₄ wurde nicht beobachtet, u. auch keine Anreicherung des %-Gehaltes an Eiweiß in den Wiesenpflanzen. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B 3. 393—433. 1924.) BERJU.

O. Nolte und M. Gerlach, *Beiträge zur Kenntnis der Ernährung der Schmetterlingsblütler*. Nach den Ergebnissen von Felddüngungsverss. verspricht starke Düngung mit (NH₄)₂SO₄ zu Leguminosen am ehesten Erfolge bei Luzerne u. Erbsen, seltener bei Rotklee u. kaum bei Serradella u. Lupinen. Dem Harnstoff kommt anscheinend eine besondere Wirkung zu. Die kalkliebenden Erbsen, Bohnen, Klee u.

Luzerne können nur bei reichlichem Kalkvorrat des Bodens sichere Erträge bringen. (Mitt. der Deutsch. Landw.-Gesellsch. 38. 78—80. 1923; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 53. 329—31. 1924.)

BBRJU.

W. Windisch, *Über den Einfluß der Schwefeldüngung auf die Gerste*. Vf. zeigt, daß die Schwefelbest. in Pflanzen bei Ggw. von viel Alkali ausgeführt werden muß, da sonst ein großer Teil des S unter Verflüchtigung als H₂S und auch als H₂SO₄ — letzteres infolge der frei werdenden H₃PO₄ — verloren geht. Die mit Schwefelblüte gedüngte Gerste zeichnet sich durch einen sehr hohen Gehalt an Eiweiß u. durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen den Kornkäfer aus. (Wehschr. f. Brauerei 41. 71—72. 1924.)

LINHARDT.

Jacob, *Wirkung der Kalidüngung auf die Stammfäule der chinesischen Jute*. Durch Düngungsverss. wurde festgestellt, daß die Krankheit am stärksten auf den ungedüngten, sowie auf den K-freien Parzellen auftritt, während sie auf den Volldüngungsparzellen um so mehr zurücktrat, je stärker die K-Gaben in der Volldüngung bemessen waren. (Ernährung d. Pflanze 20. 146—47. 1924.)

BERJU.

J. J. Skinner und F. E. Allison, *Einfluß Borax enthaltender Dünger auf Wachstum und Ertrag der Baumwolle*. Schon die geringe Boraxgabe von 5 lbs pro acre (Na₂B₄O₇) zeigte in einigen Fällen nachteilige Wrkg. die mit steigenden Gaben sichtlich zunahm. Bei einem Versuch auf einem Colbert-Lehmboden, bei dem 100 lbs Borax pro acre breitwürfig verteilt worden waren u. nach dem Einpflanzen ein 10tägiger heftiger Regenfall eintrat, wurde die Keimung der Samen sehr beeinträchtigt u. durch 200 lbs ganz verhindert. Bei Reihendüngung brachte die Hälfte der angegebenen Menge die gleiche Wrkg. hervor. (Journ. Agricult. Research 23. 433—43. 1923. U. St. A. Dep. of Agric.)

BERJU.

K. D. Jacob, F. E. Allison und J. M. Braham, *Chemische und biologische Studien mit Cyanamid und einigen seiner Umwandlungsprodukte*. Zu 100 bzw. 250 g Boden wurde Cyanamid oder die in Folge genannten Umsetzungsprodd. desselben gegeben u. die Geschwindigkeit ermittelt, mit welcher der N dieser Verbb. in NH₃- u. HNO₃-N umgewandelt wurde. Der N im Boden wurde nach MATTHEWS (Journ. Agricult. Science 10. I. 72; C. 1920. IV. 285) bestimmt. Nach 3 Stdn. Durchleiten von Luft durch die Bodensuspension wurden von dem zugesetzten (NH₄)₂SO₄ 93,3% u. nach 6 Stdn. 98,5% seines NH₃-N wiedergefunden. Die Best. des Harnstoffes erfolgte nach FOX u. GELDARD (Ind. and Engin. Chem. 15. 743; C. 1923. IV. 915) u. die der HNO₃ nach JACOB (Ind. and Engin. Chem. 15. 1175; C. 1924. I. 943). Cyanamid u. Dicyanamid wurden zusammen nach BRIOUX durch Dest. nach KJELDAHL des aus 50 ccm Bodenextrakt ausgefällten u. ausgewaschenen Ag-Salzes bestimmt. Cyanamid wurde schon nach 5—10 Tagen hauptsächlich in Harnstoff u. NH₃ umgewandelt. Die Nitrifikation des Cyanamids verlief viel langsamer als die des Harnstoffes oder (NH₄)₂SO₄. Einige von den Umwandlungsprodd. sowohl des unbehandelten wie des mit 8% W. u. 3,5% Öl versetzten Cyanamids zeigten den nitrifizierenden Bakterien gegenüber tox. Eigenschaften. Die größte Nitrifikationsgeschwindigkeit wurde bei dem Cyanamid nach Sättigung der Wasserkapazität des Bodens bis zu 1/4 (10%) u. bei 38,5° beobachtet. Durch partielle Sterilisation des Bodens mittels C₆H₅OH wurde jegliche Nitrifikation verhindert. Zusatz von Dicyandiamid verzögerte die Nitratbildung aus der organ. N-Substanz u. aus (NH₄)₂SO₄. Schon ein Zusatz von 0,1 mg auf 100 g Boden hatte eine deutliche Wrkg. Der N des Guanylharnstoffes wurde sehr langsam in NH₃-N übergeführt, welcher sich nicht anhäuften, sondern nitrifiziert wurde. Durch die Ggw. von Harnstoff wurde die Nitrifikation einige Wochen lang verzögert, doch war dessen schädliche Wrkg. nicht angenähert so groß als die des Dicyanamids. Die Salze des Guanidins namentlich das Nitrat u. das Carbonat hemmte je nach der angewendeten Menge die Nitrifikation mehrere Wochen hindurch, doch setzte

hiernach eine schnelle Nitratbildung ein. Nach 75 Tagen war Guanidinnitrat je nach den angewandten Mengen bis zu 83, 9 u. 49% nitrifiziert. Nitroguanidin zeigte ein Maximum von 17% nach 50 Tagen. Von Guanylguanidinnitrat wurden nur ganz geringe Mengen nitrifiziert. (Journ. Agricult. Research 28. 37—70. 1924. U. S. A. Department of Agric.)

BERJU.

J. L. Baldwin, *Veränderungen der Bodenflora hervorgerufen durch Anwendung von Rohpetroleum*. Durch Anwendung von Rohpetroleum wurde das Wachstum der Schimmelpilze nicht gehindert, die B. von NH_3 im Boden leicht herabgesetzt u. die Nitratbildung anfangs vollständig verhindert. Hierauf folgte langsame allmählich zunehmende Nitrifikation. Das Pflanzenwachstum wurde durch geringe Petroleummengen nicht gehindert. Größere Mengen verschlechterten die physikal. Zus. des Bodens. (Soil Sci. 14. 465—77. 1922; BIED. Zentralblatt f. Agric.-Ch. 53. 311—12. 1924. ROSENBERG.)

BERJU.

A. Némec und K. Kvapil, *Über die Zusammensetzung der Waldböden*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 515; C. 1924. II. 1623.) Waldböden von St. Markyta (Tschechoslowakei) wurden in verschiedenen Tiefen bzgl. der Acidität, des %-Gehalts an organ. Material u. N-Gehalt untersucht. Ergebnisse tabellar. im Original. Unter 70 Jahre altem Weißtannenhochwald (kein Unterholz) zeigten alle bis 40 cm Tiefe untersuchten Schichten saure Rk. Die Humusschicht eines dicht daneben gelegenen 40 Jahre alten Stieleichenbestandes mit Rotbuchenanflug war weniger sauer als beim vorigen Bestand; die Acidität nimmt nach der Tiefe zu allmählich ab, bei 15—40 cm Tiefe werden fast neutrale pH -Werte gefunden, unterhalb dieser Schicht steigt die Acidität wieder an. Der Boden unter einem 60-jährigen Kiefernbestand, der mit Heidelbeeren u. Moos bedeckt war, war sauer; die Acidität fällt allmählich, bei 60—80 cm reagieren die Schichten alkal. Boden unter einem 70-jährigen Kiefernwald mit Tannenunterholz hatte eine stärker saure Humusschicht als alle vorher genannten Bestände; in 40 cm Tiefe trat Raseneisentein auf, die diesen überlagernde Schicht (20—40 cm) war neutral, darauf folgt Aciditätsanstieg (40—42 cm) u. erneuter Abfall (42—75 cm). (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 537—39. 1924.)

HABERLAND.

C. O. Rost und E. A. Fieger, *Der Einfluß des Trocknens auf die Acidität von Bodenproben*. Sowohl saure als alkal. Böden können Änderungen der $[\text{H}^+]$ beim Trocknen erfahren, bald Steigerung, bald Abnahme. Glacialböden zeigten bei Trocknen an Luft stets Zunahme, alkal. deutlicher als saure. Bei von Natur saureren Lößböden war die Veränderung geringer. Ofentrocknung steigerte mehr als Lufttrocknung. Befeuchten lufttrockener Proben steigerte ihre Acidität meist noch weiter. Auch bei Aufbewahren feuchter Proben in luftdichten Behältern trat meist Säuerung ein. Best. der Acidität müssen demnach an frisch entnommenen Bodenproben ausgeführt werden. (Science 60. 297. 1924. St. Paul, Minnesota Agric. Exp. Stat.)

SPIEGEL.

George John Bouyoucos, *Bewegung der Bodenfeuchtigkeit aus den engen Capillaren in die größeren Capillaren des Bodens beim Gefrieren*. Vf. fand, daß beim wiederholten Gefrieren u. Wiederauftauen nahezu mit W. gesätt. Böden die Δ abnimmt, beim leichten Durchrühren des Bodens aber wieder ihren ursprünglichen Wert annimmt. Die Erscheinung läßt sich dadurch erklären, daß beim Gefrieren des Bodens infolge B. von Eiskristallen W. aus den engeren Capillaren in die weiteren wandert, u. hiermit Änderungen der Konz. verbunden sind. (Journ. Agricult. Research 24. 427—32. 1923. Michigan, Agric. Exp. Stat.)

BERJU.

James G. Dickson, *Einfluß der Bodentemperatur und Feuchtigkeit auf die Entwicklung des durch Gibberella Saubinetii verursachten Sämlingsrostes des Weizens und des Maises*. Schon wiedergegeben nach DICKSON, ECKERSON u. LINK (Proc.

National Acad. Sc. Washington 9. 434; C. 1924. I. 1440). (Journ. Agricult. Research 23. 837—70. 1923.)

BERJU.

J. Hissink, *Die physikalischen und chemischen Veränderungen von Marschböden nach der Eindeichung*. Nach dem Eindeichen wird NaCl durch Regenwasser ausgelaugt u. durch die eindringende Luft die Eisenoxydulverb. in Fe_2O_3 umgesetzt. Die bei der Zers. der organ. Substanz gebildete CO_2 führt einen Teil des $CaCO_3$ in Bicarbonat über, welches sich mit dem Natranton in Kalkton umsetzt u. hierdurch die peptisierende Wrkg. des ersteren hindert. Das Porenvol. nimmt nach dem Eindeichen um so mehr ab, je größer es anfänglich war. (Verslagen von Landbouwkund. Onderzoek. der Rijkslandbouwraproefstat. Nr. 29. 1923; BIED. Zentralblatt f. Agrik.-Ch. 53. 306—11. 1924.)

BERJU.

John W. Crist und J. E. Weaver, *Die Absorption von Nährstoffen aus dem Untergrund in Beziehung zum Ernteertrag*. Die Nährstoffe werden von den Wurzeln aus allen Tiefen aufgenommen, am meisten aber aus der Oberschicht. Nitrate fördern die Verzweigung der Wurzeln unter Verminderung ihrer Länge, Phosphate haben geringeren Einfluß. Die Ernteerträge werden durch Art der Düngemittel u. ihre Tiefenlage im Boden in bestimmter Weise beeinflußt, wobei auch der Zeitpunkt der Aufnahme von Bedeutung ist. (Botan. Gaz. 77. 121—48; Ber. ges. Physiol. 27. 85. 1924. Ref. WALTER.)

SPIEGEL.

C. O. Swanson, *Beziehung der Bodenreaktion zur Adsorption des Calciums*. Zum Studium der Adsorption des Ca nach Zusatz von $Ca(OH)_2$ u. $Ca(OH)_2 + CaCO_3$ zu Bodensuspensionen oder deren Extrakte bei Ggw. oder Abwesenheit von KCl wurde der von HILDEBRAND (Journ. Americ. Chem. Soc. 35. 1538; C. 1913. II. 2163) konstruierte App. dahin verbessert, daß er die gleichzeitige Inbetriebsetzung von 6 H-Elektroden gestattete. Die Anordnung der Elektroden u. deren Verb. mit einem Westonlaboratoriumsvoltameter für direkte Ablesungen werden durch Text u. Abbildungen veranschaulicht. Durch Zusatz von KCl wurde nur die [H] der Ca-ärmeren Böden vergrößert. Nur bei einem Überschuß von OH^- war die [H] in den Bodensuspensionen größer als in den Extrakten. Durch Auslaugen der Böden wurde weder die [H] noch das Adsorptionsvermögen verringert; letzteres dagegen durch Glühen. Nach Zusatz von $CaCO_3$ zu den mit $Ca(OH)_2$ behandelten Böden werden die pH -Werte nicht wesentlich nach kurz andauernder Berührung mit den $CaCO_3$ geändert, auch die Menge des aus dem $Ca(OH)_2$ adsorbierten Ca wird hierdurch nicht beeinflußt. Der Tongehalt der Böden hatte einen viel größeren Einfluß auf die Adsorption als deren [H]. Die [H] u. das Adsorptionsvermögen von mit HCl behandelten u. nachfolgend ausgewaschenen Böden ist von dem ursprünglichen Ca-Gehalt dieser Böden unabhängig. Zusatz von 0,04-n. HCl steigerte die [H] proportional der zugesetzten Menge. Durch Oxalsäure von gleicher Konz. wurde nach geringem Zusatz die [H] zunächst verringert u. erst nach größerem Zusatz gesteigert, doch nicht in dem Maße wie bei äquivalenten HCl-Gaben. Das verschiedene Verh. beider Säuren wird durch B. schwach dissociierter Salze einer schwachen Säure (Oxalsäure) u. einer starken Base erklärt. Die saure Beschaffenheit der Mineralböden ist hauptsächlich eine Folge der durch Verwitterungs- u. Auslaugungsprozesse verursachten chem. Umänderungen, bei welchen die Basen entfernt werden u. die Al-Silicate sich anhäufen. Die schädliche Wrkg. dieser ist nicht ausschließlich der stärkeren [H] zuzuschreiben, sondern mehr der Adsorption des Ca bis zu einem solchen Grade, daß nicht genügend aufnehmbares Ca für die Pflanzen zurückbleibt. (Journ. Agricult. Research 26. 83—123. 1924. Kansas State Agricult. Coll.)

BERJU.

P. L. Gainey, *Die Verwendung von Calciumcarbonat bei Stickstoffbindungsversuchen*. Je 50 ccm des Nährmediums wurden mit 10 ccm Bodenextrakt einer sehr großen Anzahl von Böden geimpft u. die Entw. des Azotobakter u. die

N-Bindung geprüft. Hierbei wurde gefunden, daß die im Durchschnitt gebundene Menge N bei Ggw. von Azotobakter größer ist als bei Abwesenheit desselben, u. daß Zusatz von CaCO_3 dessen Entw. begünstigt. Durch die Ggw. von CaCO_3 wird ferner die Entw. solcher Mikroorganismen, welche außer dem Azotobakter die N-Bindung bewirken, noch mehr gefördert, als die Entw. des Azotobakters selbst. (Journ. Agricult. Research 24. 185—90. 1923. Kansas, Agric. Exp. Stat.) BERJU.

Selman A. Waksman, Clara H. Wark, Jacob Joffe und Robert L. Starkey, *Oxydation des Schwefels durch Mikroorganismen in schwarzen Alkaliböden*. Durch S wird bei Ggw. geeigneter S oxydierender Mikroorganismen „schwarzer Alkaliboden“ infolge Umsetzung des in ihm enthaltenen Na_2CO_3 in Na_2SO_4 in „weißen Alkaliboden“ umgewandelt. Die Endrk. des Bodens hängt von der S-Menge u. der Zeit der Einw. ab. Die Oxydation des S in schwarzen Alkaliböden wird wahrscheinlich durch mehrere S oxydierende Bakterien bewirkt (vgl. WAKSMAN, Journ. of bacteriol. 7. 609; C. 1923. III. 579). (Journ. Agricult. Research 24. 297 bis 305. 1923. New Jersey, Agric. Exper. Stat.) BERJU.

G. Guittonneau, *Über die Verwertung mineralischen Stickstoffs durch die Mikrosiphoneen des Bodens*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 512; C. 1924. II. 2607.) Es wurden Mikrosiphoneen in der früher vom Vf. angegebenen Mineral-lsg. unter Zugabe von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaNO_2 u. KNO_3 als N-Quelle, von Glycerin, Mannit u. Rohrzucker als C-Quelle kultiviert. Es ergab sich, daß alle N-Verbb. assimiliert wurden, u. daß besonders die Anwesenheit von Glycerin diese Assimilation fördert. Bei Kulturen, die Glycerin, Stärke u. Glucose, sowie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KNO_2 u. KNO_3 enthielten, wurde der höchste N-Gehalt im Mycel bei denen gefunden, die NH_3 -N enthielten, die Unterschiede gegenüber den KNO_2 - u. KNO_3 -haltigen Kulturen waren jedoch geringfügig, die C-Verb. war auch hier wieder für das gute Gedeihen wichtiger. Tabellen im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 788—90. 1924.) HABERLAND.

F. C. Cook, *Absorption von Kupfer aus dem Boden durch die Kartoffelpflanze*. Mit Kartoffeln bestandene Böden wurden mit Bordeauxmischung bzw. Kalkwasserbordeauxbrühe u. mit CuSO_4 -Lsg. wiederholt bespritzt. Sämtliche Brühen enthielten 0,75% CuSO_4 ; die ersteren beiden in unl. Form. Die auf den mit den unl. Cu-Verb. behandelten Böden gewachsenen Pflanzen enthielten in den Blättern mehr Cu als in den Stengeln; wenig Cu in den Wurzeln u. nur Spuren in den Knollen. Durch die unvermischte CuSO_4 -Lsg. wurde die Entw. der Pflanzen stark geschädigt. Die verkümmerten Wurzeln dieser Pflanzen enthielten mehr Cu als die Stengel. Überschüssiger Zusatz von CuO zu den Brühen beeinflußte die Cu-Absorption durch die Pflanzen nicht. (Journ. Agricult. Research 22. 281—87. 1921. U. S. A. Dep. of Agric.) BERJU.

J. K. Dickerson, *Chemische Probleme auf dem Gebiete der Insektenbekämpfungsmittel*. Ausschlaggebend bei der Auswahl des Mittels müssen sein die chem. Zus., der Preis u. die Wirksamkeit. Die Wichtigkeit wird an Beispielen erläutert. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 16. 1013—15. 1924. Middleport [N. Y.]) GRIMME.

D. E. Haley, F. D. Gardner und R. T. Whitney, *Nicotiana rustica als Quelle von Nicotin zur Insektenbekämpfung*. Die genannte Art, deren lederartige Blätter für die Tabakindustrie nicht verwendbar sind, hat sehr hohen Nicotingehalt, der durch geeignete Kultur noch erhöht werden konnte. Die Gewinnung des Nicotins daraus erfolgt am leichtesten so, daß der Tabak mit k. W. behandelt, dann zum Kochen gebracht, sofort durch Käsetuch filtriert u. einigemal mit h. W. nachgewaschen wird. (Science 60. 365—66. 1924. Pennsylvania State Coll.) SPIEGEL.

A. O. Larson, *Räucherung der Bohnensaatwürmer Bruchus obtectus Say und B. quadrimaculatus Fab.* Geringe Bohnenmengen können mit vollem Erfolge mit 3 lbs CS₂ pro 1000 Kubikfuß bei 58° F. oder höher bei 24 std. Einw. oder mit

1½ lbs bei 48 std. Einw. behandelt werden. Mit 2 lbs *verfl.* HCN wird die gleich gute Wrkg. nach 48 Stdn. bei 70° F. oder höher erzielt oder mit 1,3 lbs nach 90 Stdn. Bei Herst. des HCN aus NaCN werden 3,4 lbs des letzteren für eine 48 Stdn.-Einw. u. 1,8 lbs für 90 std. Einw. gebraucht. (Journ. Agricult. Research 28. 347—56. 1924. U. S. A. Dep. of Agric.)

BERJU.

Webster S. Krout, *Bekämpfung der Lattichfäule durch Formaldehyd*. In den meisten Fällen tötete eine 1%ig. CH₂O-Lsg. (1 Gallon je 1 Quadratfuß) Sclerotia u. Myzelium des die Erkrankung des Lattichs hervorrufenden Pilzes Sclerotinia libertiana bis zu einer Tiefe von 20 Zoll. Der Boden wird hierbei nicht immer vollständig steril. Bei 2 Verss. mit Gewächshausböden waren in den behandelten Böden 2—4% u. in den unbehandelten Böden 50% der Salatpflanzen erkrankt. Da die CH₂O-Lsgg. besser wirken, wenn die Sclerotia nicht ausgetrocknet ist, müssen die Böden 5—10 Tage vor der Behandlung feucht gehalten werden. (Journ. Agricult. Res. 23. 645—54. 1923. Massachusetts, Agric. Exp. Stat.)

BERJU.

F. J. Brinley, *Darstellung und Eigenschaften von kolloidalem Bleiarseniat*. Eine kolloidale wss. Lsg. von PbHAsO₄ wird erhalten, wenn 311,96 g Na₂HAsO₄·7H₂O + 17,35 g Gelatine in wenig h. W. gel., danach auf 10 l verd. (Lsg. A) u. 331,4 g Pb(NO₃)₂ in 10 l W. (Lsg. B) gemischt werden. Lsg. B wird unter beständigem Rühren zu A gegeben. Während des Mischens wird geprüft, ob das Pb-Salz in nicht zu großem Überschuß vorhanden ist (Gelbfärbung von KJ-Papier). Die erhaltene Lsg. ist kolloidal, das Pb-Salz bleibt mehrere Tage suspendiert; sie eignet sich gut zum Bespritzen von Blättern, da sie einen dünnen Film bildet, der durch Regen schwer abwaschbar ist. Anwendung konzentrierter Lsgg. führt zu einem dicken Nd. von PbHAsO₄, mit verdünnteren Lsgg. entstehen oft nadelartige Krystalle. (Journ. Agricult. Research 26. 373—74. 1923. U. S. A. Dep. of Agric.)

HABERLAND.

R. M. Pinckney, *Wirkung der Seife auf Bleiarseniate*. Zusatz von Seifenlsgg. zu den Auflösungen der Bleiarseniate bewirkt eine andauerndere Suspension der Arseniate u. eine ausgiebigere Verstäubbarkeit dieser. Da aber die Seifen sich mit den Bleiarseniaten in unl. Pb-Seifen u. l. Na₃AsO₄ umsetzen, kann beim Bespritzen der Pflanzen durch die ätzende Wrkg. des letzteren großer Schaden angerichtet werden. Die bisher den As-Präparaten zugesetzten Seifenlsgg. enthielten fast ausschließlich nur stearinreiche Natriumfettseifen. Da über die Wrkg. der *Natriumoleate* noch keine prakt. Erfahrungen vorliegen, stellte Vf. reine Ölseifen her u. führte mit diesen an 2 As-Präparaten vergleichende Lösungsverss. aus. Die Bestst. der nach 5 tägiger Digestion gel. As-Mengen ergaben, daß unter gleichen Versuchsbedingungen durch Stearinseifenlsgg. 2 bis 7mal so viel As gel. wird als durch Ölseifenlsgg. Durch Vermehrung der Konz. der Stearinseifenlsgg. wurde sowohl die Löslichkeit des PbHAsO₄ wie die des Pb₃(AsO₄)₂ gesteigert, während die gleiche Konz. der Ölseife nur die Löslichkeit des mehr sauren PbHAsO₄ vermehrte. Nach diesen Befunden können durch Verwendung reiner Ölseifen an Stelle der Stearinseifen, die schädlichen Nebenwrkgg. der Seifenarsenemulsionen ganz wesentlich eingeschränkt werden. (Journ. Agricult. Research 24. 87—95. 1923. Montana, Agric. Exp. Stat.)

BERJU.

William H. Fry, *Die mikroskopische Bestimmung von abgetrennten Bodenkolloiden*. Die Kolloide wurden von den Bodenteilchen durch Verrühren mit W., das eine Spur NH₃ enthielt, u. Zentrifugieren getrennt. Im Ultramikroskop wurde nachgewiesen, daß die Mineralbestandteile so fast vollständig von den Kolloiden getrennt waren. An Gemischen der so erhaltenen Kolloide mit Quarz konnte gezeigt werden, daß man u. Mk. den Gehalt einer Probe an Kolloiden ziemlich quantitativ bestimmen kann. — Bei Unters. einer Anzahl von Böden wurde gefunden, daß 34,5

bis 60,2% der Gesamtkolloide auf die beschriebene Weise extrahiert werden kann. (Journ. Agricult Research 24. 879—83. 1924. Bureau of Soils, U. S.) A. R. F. HESSE.

Engels und W. Hirschtgerger, *Beiträge zur Feststellung des Nährstoffgehaltes resp. des Nährstoffbedürfnisses der Böden nach dem Neubauerschen Verfahren*. Schon wiedergegeben nach ENGELS (C. 1924. II. 2084). (Landw. Jahrb. 60. 379 bis 392. 1924. Weihenstephan.)

BERJU.

George John Bouyoucos, *Die Wärme beim Feuchtwerden als ein neues Mittel, das kolloidale Material in Böden zu bestimmen*. Vf. stellt fest, daß die Wärme welche beim Befeuerten von Böden auftritt, ausschließlich von den darin enthaltenen Kolloiden u. fein verteilten mineral. Bestandteilen herrührt. Darauf begründet sich eine Methode zur Best. des kolloidalen Anteils, indem einmal die Wärmeentwicklung bei Befeuerten des Bodens, das zweitemal die Wärmeentwicklung beim Befeuerten eines Teils der extrahierten Kolloide bestimmt wird. Im Boden können 0 bis 80% kolloidale Substanzen enthalten sein. (Science 60. 320. 1924. East Lansing [Mich.])

BECKER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Illies, *Versuche in einem Winderhitzer*. Es wird der Wärmewirkungsgrad eines mit Hochofengas geheizten Winderhitzers bestimmt durch Analyse der Gase u. Abgase, Best. der Verbrennungsluft in den erzeugten Heißwindmengen, Messung der Temp. u. Berechnung der Strahlungsverluste. Es wurde ein Wirkungsgrad von 50,5% erreicht. Bei modernen Winderhitzern sollen 72—75% erreichbar sein. (Feuerungstechnik 13. 2—5. 1924. Amberg.)

NEIDHARDT.

A. Jung, *Die Aufnahme des Schwefels aus dem Heizgas im Siemens-Martin-Ofen*. Vf. bespricht die S-Gehalte in Briketts, Kohle, Generatorgas u. Gaserzeugerschlacke, den Einfluß des Dampfzusatzes im Gaserzeuger u. die Beziehungen zwischen S-Gehalt im Gas u. Block. Steigt der S-Gehalt im Gas, nimmt er auch im Block zu, kann aber durch Zusatz von CaF_2 herabgesetzt werden. Will man 0,06% S im Block nicht überschreiten, darf das Gas — ohne besonderen CaF_2 -Zusatz — nicht mehr als 3 g/cbm S enthalten. (Stahl u. Eisen 44. 911—14. 1924. Peine.)

LÜDER.

Cecil H. Desch, *Die physikalische Chemie von Schlacken und Flußmitteln in den Nichteisen-Metallindustrien*. Vf. gibt eine Übersicht der physikal.-chem. Eigenschaften von Metallsalzen u. -schlacken, so im besonderen eine Aufstellung der FF. der bei der Gewinnung von Al, Mg u. von Leichtmetalllegierungen benötigten Salze u. eutekt. Salzgemische. Ferner werden die bisherigen Arbeiten über Gleichgewichte von Metallen mit ihren Salzen behandelt. (Trans. Faraday Soc. 20. 115 bis 121. 1924. London.)

LÜDER.

Gilbert Rigg, *Bemerkung über Schlacken aus Blei-, Kupfer- und anderen Verblasöfen*. Es werden die Forderungen, die an eine gute Schlacke im allgemeinen gestellt werden müssen, kurz zusammengefaßt u. einige Beispiele nebst Analysen angegeben. (Trans. Faraday Soc. 20. 129—34. 1924. London.)

LÜDER.

B. P. Haigh, *Schlackeneinschlüsse in Beziehung zu Ermüdungserscheinungen*. Vf. unterscheidet 3 Arten des Einflusses von Schlackeneinschlüssen auf die Festigkeitseigenschaften von Metallen, nämlich chem., elast., u. Einww. auf die therm. Ausdehnung der betreffenden Stücke. Schlackenschlüsse können mit dem Metall reagieren u. spröde Stellen bilden; infolge der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten entstehen Spannungen. Vf. wertet diese Einflüsse mathem. aus. (Trans. Faraday Soc. 20. 153—58. 1924. London.)

LÜDER.

Frank T. Sisco, *Fluor in der reduzierenden Schlacke und sein Einfluß auf das Futter der basischen elektrischen Öfen*. Die reduzierende Schlacke in bas. elektr. Öfen besteht aus Kalk, Koks u. Flußspat im Verhältnis 6:1:1. Das in der

Reduktionszone bei der hohen Temp. in Freiheit gesetzte F bildet mit dem SiO₂, Si-Tetrafluorid. Ein Teil des SiF₄ entweicht, der andere bildet mit dem Kalk der Schlacke Ca-Si-Fluorid. Die Tätigkeit des F bewirkt ein Anwachsen des Si-Gehaltes der Schlacke auf Kosten des Futters. Bei Benutzung von CaF₂ wird guter Fluß erreicht durch die B. von Ca-Silicat, Ca-Si-Fluorid u. durch die Ggw. von CaF₂. Bei Zusatz von SiO₂ wird die Flüssigkeit durch die B. von Ca-Silicat erreicht. Bei Ggw. von CaF₂ wird für den gleichen Flüssigkeitsgrad ein höherer Grad von Basizität erreicht, als dies bei Zugabe von SiO₂ der Fall ist; außerdem wirkt CaF₂ entschwefelnd, was SiO₂ ebenfalls nicht tut. Der Hauptvorteil des CaF₂ besteht aber darin, daß es durch Zusatz von CaC₂ viel leichter ist, kräftige reduzierende Bedingungen beizubehalten. Zuviel CaF₂ oder zu hohe Temp. macht die Schlacke dünn u. wäbrig. In diesem Zustand ist sie für die Hitze des Flammenbogens durchlässiger, die so stärker auf das Futter wirken kann u. es schmilzt. Abgesehen davon, daß dadurch die Lebensdauer des Futters bedeutend herabgesetzt wird, bewirkt dies eine starke Veränderung in der Zus. der Schlacke, indem die reduzierenden Bestandteile, besonders CaC₂, schnell zerstört werden. Zum Schluß bringt Vf. den ausführlichen Gang einer Schlackenanalyse. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 16 Seiten. 1924. Sep.)

GOTTFRIED.

Theodore Swann, *Die Gewinnung von Ferrophosphor im elektrischen Ofen*. Vf. beschreibt die Gewinnung von Ferrophosphor mit 18—24% P im elektr. Ofen. (Trans. Amer. Inst. Mining and Metallurg. Eng. 1924. Nr. 1383. 3 Seiten. Birmingham [Ala.]

LÜDER.

J. R. Cain, *Einfluß von Schwefel, Sauerstoff, Kupfer und Mangan auf die Rotbrüchigkeit von Eisen*. Vf. gibt eine Übersicht über die Literatur der Rotbrüchigkeit des Fe u. eigene Versuchsergebnisse. Das Ausgangsmaterial war Elektrolyt-eisen mit 0,004% C, 0,004% S, 0,001% Si, 0,014% Cu, Ni u. Co zusammen. Barren von ca. 900 g dieses Materials oder manchmal von Armcoflußeisen, welche mit verschiedenen, kleinen Mengen von S₂, O₂, Cu u. Mn versetzt worden waren, wurden unter Vakuum im Kohlewiderstandsofen oder in Luft im Hochfrequenzinduktionsofen geschmolzen. Zur Prüfung auf Rotbrüchigkeit wurden die Barren zu 1,27 cm (= 0,5 inch) Umfang zusammengeschmiedet. Nach dem Erhitzen auf 1100° wurden sie schnell aus dem Feuer gezogen u. vor- u. rückwärts über die scharfe Kante eines Ambofes gebogen. Dabei kühlte sich die Probe schnell auf dunkle Rotglut ab. Aus den Verss. geht hervor: 1. S darf nicht über 0,01% vorhanden sein 2. O₂ bis zu 0,20% bewirkt keine Rotbrüchigkeit, wenn der Schwefelgehalt unter 0,01% liegt. 3. Mn verhindert die Rotbrüchigkeit, wenn der Mn-Gehalt des Fe 3mal so groß wie der S-Gehalt ist, u. der O₂-Gehalt nicht über 0,04% liegt. — 4. Die Anwesenheit beträchtlicher Mengen von O₂ hindert die Wirksamkeit des Mn gegen Rotbrüchigkeit. — 5. Cu (0,05—0,5%) ist von geringer Bedeutung. Bei geringem S-Gehalt (0,015—0,021% S) wird die Rotbrüchigkeit vermindert. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 13 Seiten. Technolog. papers bureau of standards 1924. Nr. 261. 327—35. Washington. Sep. v. Vf.)

BECKER-ROSE.

T. P. Campbell und Henry Fay, *Die Kastenhärtung von Stahl durch Bor und Stickstoff*. B kann C bei der Stahlhärtung ersetzen, seine Aufnahme verläuft genau so wie des C, doch ist der Borstahl nicht so hart als ein Prod. mit einer äquivalenten Menge C. N wird von Borstahl stärker absorbiert als von C-Stahl infolge B. von Nitriden. (Ind. and Engin. Chem. 16. 719—23. 1923. Cambridge [Mass.]) GR.

A. Clement, *Verwendung des biegsamen Stahls bei Auszimmerung von Gruben-gängen*. (Montan. Rundsch. 16. 525—28. 581—84. 1924.)

BEHRLE.

Washington Del Regno, *Beziehung zwischen der elastischen Spannung und dem magnetischen Verhalten von Nickelstählen in der Nähe des Umwandlungspunktes*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 87—91. 1924.)

GOTTFRIED.

L. J. Barton, *Das elektrische Raffinieren von Metallen*. III. (II. vgl. Foundry 52. 542; C. 1924. II. 1850.) Es wird die Herst. von C-Stahl besprochen, im besonderen der Einkauf des Schrottes, die Beschickung des Ofens, die Rkk. während der Schmelzperiode u. das Abschlacken. Dem Aufsatz sind einige Tabellen über Schrottpreise u. -analysen, über Beschickungen u. über Schlackenanalysen beigefügt. (Foundry 52. 726—29. 813—16. 1924.) LÜDER.

W. Heike, *Die Anwendung der Gleichgewichtslehre auf metallurgische Fragen*. Vf. bespricht das Verh. des Bi beim Pattinsonverf. Bi bildet mit Pb bei den in Frage kommenden Konz. Mischkrystalle, läßt sich jedoch trotzdem vom Pb trennen, indem es beim unvollständigen Erstarren der Schmelze sich in dem noch fl. Teile anreichert u. erst beim Soliduspunkt vollständig mit den vorher ausgeschiedenen Bi-ärmeren Pb-Krystallen unter B. einer festen Lsg. reagiert. — Weitere Unterss. des Vfs. erstrecken sich auf das Parkesverf. (Entsilberung des Pb mit Hilfe von Zn). Die Verss. wurden in einem eigens hergerichteten elektr. Ofen ausgeführt, der das Schmelzgut in einem dicht abgeschlossenen Gefäß enthält u. drehbar angeordnet ist, daß eine gute Durchmischung der Probe während des Schmelzens möglich ist, ohne den Tiegel öffnen zu müssen. In dieser Weise wurden mehrere Pb-Zn-Ag-Schmelzen ausgeführt u. die sich bei verschiedenen Temp. zwischen Pb u. Zn einstellenden Gleichgewichte festgestellt. Die Gleichgewichte im System Ag-Pb-Zn im fl. wie im festen Zustande werden eingehend erörtert, im besonderen die Frage, ob bei der Entsilberung des Werkbleis durch Zn eine zweite fl. Phase allein oder in Gemeinschaft mit einer festen oder diese allein genommen wird. Es wird gezeigt, daß bei den in der Praxis vorkommenden Ag-Konz. des Werkbleis, 1—1,5%, bei der im Parkesverf. angewendeten Temperaturerniedrigung das Ag mit dem Zn in fester Lsg. als feste Phase vom Pb sich scheidet. Dabei ist das Verhältnis Ag:Zn in den Krystallen stets größer als in dem Werkblei. Bei Ggw. von Cu ändern sich die Verhältnisse, u. es bedarf weiterer Verss. (Metall u. Erz 21. 469—82. 1924. Freiberg i. Sa.) LÜDER.

E. H. Schulz, *Stellit und stellitähnliche Legierungen. Neuere Nutzlegierungen von Metallen der Eisengruppe*. Vf. untersuchte eine Legierung von 51% Fe, 39,3% Co, 6,36% W, 2,44% Cr, 0,54% C, 0,34% Mn, 0,12% Si, 0,02% P u. 0,02% S. Der Block ließ sich bei 1000—1100° gut schmieden, war nach dem Erkalten sehr spröde, was jedoch durch Abschrecken bei 850° gemildert wurde. Die bei 950° abgeschreckte Legierung zeigte die Remanenz = 10600 u. die Koerzitivkraft = 200, ist also für permanente Magnete ein sehr geeignetes Material. — Es werden ferner die chem. widerstandsfähigen Legierungen des Systems Fe-Cr-Ni an Hand des Diagramms u. ebensolche Co-W-Cr-Legierungen, die Stellite, besprochen; z. B. hat sich eine Legierung mit 31% Co, 35% W, 15% Cr, 10% Mo, 3% Mn, 2% Fe, 0,7% C gut bewährt. — Stellite etwas anderer Zus., 40—55% Co, 15 bis 33% Cr, 10—17% W, bis 2% C eignen sich sehr gut als Schneidmaterial, z. B. als Drehstahl. Weitere Verss. zeigten, daß der Fe-Gehalt des Stellites 5% nicht überschreiten, der C-Gehalt nicht weniger als 2% sein darf. Ein Zusatz von Mn u. Ni verbesserte weiterhin die Eigenschaften, so daß die neue Legierung mit im Mittel 38% Co, 30% Cr, 16% W, 10% Ni, 4% Mo u. 2—5% C, der Akrit, ein vorzügliches Material für Drehstäble darstellt. Bei einem zu bearbeitenden Werkstück z. B., das eine Bruchgrenze von 90 kg/qmm hatte, wies der Akritdrehstahl bei 25% höherer Schnittgeschwindigkeit eine 50% höhere Schnittdauer auf als bester Schnelldrehstahl. Es konnten sogar Kugellagerringe mit Akrit bearbeitet werden. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 337—43. 1924. Dortmund.) LÜDER.

C. W. Drescher, *Stellit und stellitähnliche Legierungen. Erfahrungen mit Akrit*. Vf. hat Verss. mit Stellit (vgl. vorst. Ref.) als Schneidmaterial für Drehbänke u. mit Akrit angestellt. Es wurden Siemens-Martinstahl u. Grauguß bearbeitet u. die

Überlegenheit des Akrites über die bisher verwendeten Schnelldrehstähle festgestellt. Eine Reihe von Figuren u. Tabellen erläutern den Aufsatz. (Ztschr. f. Metallkunde 16. 382—90. 1924. Berlin.) LÜDER.

M. Moeller, *Über die Temperaturbestimmung in Metallschmelzen*. Vf. bespricht die Schwierigkeiten der Temperaturbest. von Metallschmelzen mit Hilfe von Thermoelementen, wie Verschleiß von Schutzzöhrn aus keram. Stoffen u. Metallen, ferner die Verzögerung der Einstellung mit u. ohne Anwendung eines Schutzzöhrns. Es wird dann ein Eintauchpyrometer für Zn-, Sn-, Pb- u. Al-Bäder beschrieben, das auswechselbare Fe-, bezw. Konstantandrahtschenkel von 30 cm Länge besitzt. Diese Drähte brauchen nicht verschleißt zu werden, da das Metallbad den elektr. Kurzschluß bewirkt. (Gießereiztg. 21. 442—43. 1924. Berlin.) LÜDER.

H. H. Lester, E. C. Herthel, William Mendius und William V. Ischie, *Die Verwendung von Röntgenstrahlen zum Auffinden versteckter Fehler in Betriebsmaterial*. Vf. führen an einer Anzahl von Maschinen- u. Kesseltteilen vor, wie bei der Durchleuchtung dieser Stücke mit Röntgenstrahlen infolge der von Stahl verschiedenen Absorption der Sand-, Oxyd- u. Gaseinschlüsse Fehlstellen rechtzeitig entdeckt werden können, welche im Betrieb durch Bruch großen Schaden anrichten könnten. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 619—22. 1924. Watertown, Chicago.) BECKER-ROSE.

M. Moeller und H. Miething, *Über die Strahlungsemission des geschmolzenen Aluminiums*. Vf. haben die Emissionsvermögen einer der freien Luft ausgesetzten Oberfläche von geschmolzenem Al zwischen 700° u. 1000° bei der Wellenlänge des Holborn-Kurlbaumschen Pyrometers $\lambda = 0,65 \mu$ gemessen. Die Werte bewegen sich von 0,12 bei 700° bis 0,17 bei 1000°. Hieraus ergibt sich eine erhebliche Abweichung der mit Hilfe des Pyrometers gemessenen schwarzen Temp. von der wahren Temp. des Al. Vf. haben die erforderlichen Korrekturen berechnet u. zu einer Kurve zusammengefaßt. Trotz Berücksichtigung dieser Korrektur ist die Messung der Temp. mit Hilfe des opt. Pyrometers mit großen Fehlern behaftet, zumal das Al sich bei 800—1000° mit einer Oxydschicht bedeckt, die die Beobachtung erschwert. (Gießereiztg. 21. 444—46. 1924. Berlin.) LÜDER.

Achenbach, *Lichtbogenschweißung von Gußstücken*. Vf. bespricht den Einfluß von Si, Mn, C, P, S u. O auf die Schweißung von Gußstücken. Si u. Mn sind mehr oder weniger erwünschte, P, S u. O dagegen schädliche Beimengungen. In einem Diagramm werden die Wärmeverhältnisse bei den verschiedenen Schweißmethoden dargestellt. Ferner weist Vf. auf die Gefügeänderungen hin, der die Schweißstelle unterworfen ist, u. bringt einige Mikrophotographien. Die verschiedenen vorkommenden Beschädigungen der Gußstücke sowie die einzelnen Methoden der Schweißung werden beschrieben. (Gießereiztg. 21. 417—23. 1924. Berlin.) LÜDER.

H. Frank, *Die Verwertung der Abwärme von Topfglühöfen in einem Kaltwalzwerk*. Vf. beschreibt eine Anlage, in der die Abwärme von Topfglühöfen für Heiẗzwecke verwertet wird. (Die Wärme 47. 479—83. 1924. Hagen i. Westf.) NEIDL.

T. B. Crow, *Fluẗmittel zum Weichlöten*. Es wurde die Brauchbarkeit von Talg, Olivenöl, Harz, Vaseline, einer alkoh. Lsg. von Harz, NH₄Cl, Zn(NH₄)₂Cl₂, ZnCl₂, in A., HCl u. KCN als Fluẗmittel zum Weichlöten geprüft, indem Vf. diese Stoffe bei 250° u. niedrigeren Temp. auf Cu-Bleche wirken ließ, welche in verschieden hohem Grade oberflächlich oxydiert worden waren. Ferner wurde auf den Metallen Cu, Fe, Zn, Messing u. Neusilber die Ausbreitfähigkeit eines Weichlotens unter Verwendung verschiedener Fluẗmittel dadurch festgestellt, daß ein Kügelchen des Lotens von bestimmtem Durchmesser auf einem Blech der betreffenden Metalle mit oder ohne Fluẗmittel geschmolzen u. seine Höhe nach erfolgtem Erkalten abermals festgestellt wurde. (Trans. Faraday Soc. 20. 199—208. 1924. London.) LÜDER.

T. Lewis Bailey, *Flußmittel in der Verzinnungsindustrie*. Vf. bespricht die Vorbereitungen, denen ein Metallgegenstand vor dem trockenen Verzinnen unterworfen werden muß. (Trans. Faraday Soc. 20. 195—98. 1924. London.) LÜDER.

J. P. Mc Lare, *Die Reparatur verschlissener Maschinenteile durch Galvanostegie*. Während des Krieges wurden ausgelaufene oder sonstwie verschlissene Maschinenteile durch galvan. Metallniederschläge wieder brauchbar gemacht. Vf. beschreibt das angewendete Reinigungsverfahren, das in nichts von dem üblichen abweicht, unter Angabe von Badvorschriften. Nach eingehender Behandlung der Vereisung u. Vernickelung werden einige Beispiele ausgeführter Reparaturen beschrieben, zum Schluß noch die Versilberung u. Verbleiung von Gummiringen besprochen. (Trans. Faraday Soc. 20. 87—96. 1924. London.) LÜDER.

F. N. Speller und F. G. Harmon, *Die elektrolytische Theorie der Korrosion*. Vf. bespricht die Theorie von WILDER D. BANCROFT über Korrosion u. weist darauf hin, daß Verss. mit beschleunigter Korrosion sehr vorsichtig ausgeführt werden müssen, wenn sie auf die Art der in der Praxis einzig vorkommenden sehr langsamen Korrosion brauchbare Rückschlüsse gestatten sollen. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 4 Seiten. 1924. Sep.) LÜDER.

G. W. Whitman, R. P. Russell und V. J. Altieri, *Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das Rosten von untergetauchtem Stahl*. p_{H^+} der den Stahl umgebenden Lsg. ist von größter Bedeutung auf den Verlauf des Rostens. Nach der sauren Seite hin wird die Fe-Löslichkeit gesteigert, nach der alkal. Seite hin führt sie zur B. schützender Überzüge von $Fe(OH)_2$. Jedoch führt Erhöhung auf dieser Seite wiederum zur Auflsg. der Schutzschicht. Auf der sauren Seite kommt es zur B. von H_2 . (Journ. Ind. and Engin. Chem. 16. 665—70. 1924. Cambridge [Mass.].) GRIMME.

Menahem Merlub-Sobel, *Korrosion durch Phosphorhaloide*. PCl_5 greift sowohl bei Zimmertemp. als auch bei 200° Ni nicht an u. nur in sehr geringem Maße Monelmetall; jedes andere Metall wird mehr oder minder davon angegriffen. Ni u. Monelmetall sind auch widerstandsfähig gegen organ. Acylchloride u. gegen die anderen Phosphorchloride, worin sie allerdings nicht allein stehen wie beim PCl_5 . (Chem. Metallurg. Engineering 31. 472. 1924. Cartaret [N. J.]) RÜHLE.

C. M. Kurtz und R. J. Zaumeyer, *Die Korrosion von Eisenlegierungen durch Kupfersulfatlösungen*. Vf. prüfen die Widerstandsfähigkeit von etwa 400 Fe-Legierungen gegen eine Lsg. von 0,07-n. H_2SO_4 + 1-n. $CuSO_4$ mit folgendem Resultat: Nicht angegriffen werden Elektrolyteisenlegierungen, welche als Mindestgrenze enthalten: 10% Cr. — 6% Cr, 18% W. — 6% Cr, 14% Ni. — 7% Cr, 10% Ni. — 7% Cr, 3% Si, 9% W. — 7% Cr, 3% W, 2% Mo. — 8% Cr, 1% Si. Die letzten beiden Legierungen nachdem sie bis zur Rotglut 20 Min. lang erhitzt u. dann abgeschreckt wurden. Legierungen mit 10% Cr u. weniger als 0,31% C werden nicht angegriffen, dagegen bei 0,4—0,64% C erst nach dem Tempern u. Abschrecken. Bei Legierungen mit mehr als 1% C muß der Cr-Gehalt auf 15% erhöht werden, um widerstandsfähig zu bleiben. Bei Cr-Si-Legierungen vermag V nach dem Anlassen die Korrosion zu befördern. Mn scheint ohne Einfluß zu sein. Desgleichen ist die Temp., bei welcher die Probe vorgenommen wird, ohne Einfluß auf die angeführten Resultate. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 10 Seiten. 1924. Wisconsin, Univ., Sep.) BECKER-ROSE.

Wm. E. Erickson und L. A. Kirst, *Versuche zur Einteilung der gegen Korrosion beständigen Legierungen*. Die Verss. von KURTZ u. ZAUNMEYER (vgl. vorst. Ref.) hatten ergeben, daß manche Fe-Legierungen von $CuSO_4$ -Lsg. verschieden stark angegriffen wurden. Die Vf. schlagen deshalb vor, zur Unterscheidung des Grades der Korrosion eine Anzahl von Korrosionsfl. zu verwenden, welche gegen die Legierungsbestandteile eine verschiedene Stärke besitzen. So

korrodiert CuSO_4 von den in Betracht kommenden Nichteisenmetallen Si, Cr, W, Ni, Mo, Mn nur das Mn , AgNO_3 nur Mo u. Mn, PtCl_4 u. AuCl_3 nur Ni, Mo, Mn, PdCl_4 nur W, Ni, Mo, Mn, während Si u. Cr von diesen Lsgg. nicht angegriffen werden. Es werden eine Anzahl von Legierungen geprüft, wobei sich CuSO_4 u. AgNO_3 einerseits u. PtCl_4 , AuCl_3 u. PdCl_4 andererseits als gleich stark verhalten. Die letzteren sind stärkere Ätzmittel. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 8 Seiten. 1924. Wisconsin, Univ., Sep.)

BECKER-ROSE.

E. Poppe, Antwerpen, *Aufarbeitung von Erzen*. Gepulverte Erze werden gesintert u. teilweise reduziert, indem sie ohne Zusatz von Binde- oder anderen Mitteln von der einen Seite eines sich langsam drehenden Drehrohrofens her nach der anderen Seite geleitet werden, an der Kohlenstaub oder ein anderer Heizstoff unter solchen Bedingungen eingeblasen wird, daß eine reduzierende Flamme entsteht. (E. P. 220195 vom 15/10. 1923, ausg. 4/9. 1924.)

KÜHLING.

Minerals Separation Ltd., London, *Konzentration von Erzen*. Die Konzentration erfolgt durch einen Schaumschwimmprozeß, wobei der M. viscose Körper zugesetzt werden, welche bei der destruktiven Dest. von Kohle, Holz usw. erhalten werden u. die vor ihrer Verwendung mit einem emulgierend wirkenden Mittel, z. B. NaOH, behandelt worden sind. (N. P. 37726 vom 23/3. 1921, ausg. 27/8. 1923. E. Prior. 30/7. 1920.)

OELKER.

H. G. Flodin, Roslags-Näsby, Schweden, *Kohlenstoffarme Metalle und Legierungen*. Bei der Ausführung des Verf. gemäß E. P. 214655 (C. 1924. II. 1509) werden die fl. kohlenstoffhaltigen Reduktionsmittel durch bei gewöhnlicher Temp. feste, bei der Brikettierungstemp. aber halbf. Stoffe, wie Pech, Asphalt, Zellpech u. dgl. ersetzt, oder es werden fl. Reduktionsmittel verwendet u. die Mischungen vor der Brikettierung getrocknet, gegebenenfalls auch noch gemahlen. (E. P. 219706 vom 26/7. 1924, Auszug veröff. 17/9. 1924. Prior. 27/7. 1923.)

KÜHLING.

David Werner Berlin, Räfunda, Schweden, *Reduzieren von Eisenerz*. Das gepulverte Erz wird mit gleichfalls gepulvertem Graphit u. gegebenenfalls CaO gemischt u. die M. unter Luftabschluß auf Reduktionstemp. erhitzt. (N. P. 37703 vom 20/10. 1920, ausg. 20/8. 1923.)

KÜHLING.

Aktiebolaget Svenska Kullagerfabriken, Gothenburg, *Erhöhung des Härtegrades von gehärteten Wälzlager teilen*. (D. P. P. 402706 Kl. 18c vom 4/6. 1921, ausg. 18/9. 1924. A. Prior. 15/6. 1920. — C. 1923. IV. 107.)

KÜHLING.

Robert Abbott Hadfield, Westminster, *Eisenlegierungen*. Die Legierungen enthalten neben Fe bis zu 3,5% C, 1,3—8% Si, 8—40% Cr, 1—10% W u. können außerdem 20—50% Ni u. 0,5—10% Mn enthalten. Das W kann ganz oder teilweise durch Mo, in besonderen Fällen auch bis zu 6% durch Co, V, Ti, Cu, Al oder mehrere dieser Metalle ersetzt werden. Die Legierungen zeichnen sich durch sehr große Beständigkeit gegen oxydierende Einflüsse u. hohe Hitzegrade aus u. sind deshalb zur Herst. von Verbrennungskraftmaschinen besonders geeignet. (E. P. 220006 vom 9/2. 1923, ausg. 4/9. 1924.)

KÜHLING.

American Smelting and Refining Company, New York, *Gewinnung metallischen Zinns*. Sb, Pb, Bi, Cu u. gegebenenfalls Fe enthaltende Zinnerze werden, wenn erforderlich, zunächst geröstet oder, mit oder ohne Zusatz kieselsäurehaltiger Zuschläge gesintert, u. in Mischung mit Kohle oder Koks in einem Hoch- oder Flammofen geglüht, wobei der Kohlezusatz so bemessen wird, daß Sn u. Fe zu Oxydul, die übrigen Metalle völlig reduziert werden. Hierbei bilden die Verbb. des Sn u. Fe mit der vorhandenen SiO_2 eine Schlacke, welche abgeschöpft, mit CaO u. Kohle gemischt u. im Hoch- oder Flammofen niedergeschmolzen wird, wobei das Sn als Me all gewonnen wird, während das Fe in der Schlacke bleibt. (E. P. 219719 vom 28/2. 1923, ausg. 28/8. 1924.)

KÜHLING.

American Smelting and Refining Company, New York, *Elektrolytische Reinigung von Zinn*. (Kurzes Ref. nach A. P. 1487136 vgl. C. 1924. II. 401). Als Elektrolyt dient eine wss. Lsg., welche ein Zinnoxidulsalz, H_2SO_4 , H_2SiF_6 u. eine organ. Sulfosäure, vorzugsweise *Kresolsulfosäure* enthält. H_2SiF_6 kann auch entbehrt werden, wenn die Menge der H_2SO_4 u. der organ. Sulfosäure vermehrt wird; in diesem Fall wird Leim o. dgl. zugefügt. Die Elektrolyse wird mit Spannungen von 0,2—0,4 Volt, Stromstärken von etwa 8 Amp. je Quadratfuß u. Temp. von 35—55° ausgeführt. (E. P. 220012 vom 28/2. 1923, ausg. 4/9. 1924.) KÜHLING.

George D. Van Arsdale, Rush T. Sill und Harley A. Sill, Los Angeles, Calif., *Molybdän und Molybdänverbindungen*. Mo-Erz oder Konzentrat wird geröstet, dann das Mo_2O_3 enthaltende Prod. mit verd. H_2SO_4 behandelt, um die Verunreinigungen zu entfernen, die saure Lsg. des Natriummolybdats wird elektrolysiert u. dabei Mo an der Kathode abgeschieden. (A. P. 1508629 vom 6/11. 1922, ausg. 16/9. 1924.) KAUSCH.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., und **A. Beielstein**, Bitterfeld, *Wiedergewinnung von Leichtmetallen aus Abfällen*. Bei dem Verf. gemäß der Hauptanmeldung werden dem $MgCl_2$, vor oder nach dem Schmelzen Oxide oder Fluoride des Mg, Ca, Al oder anderer Metalle zugegeben. (E. P. 219287 vom 6/6. 1924, Auszug veröff. 10/9. 1924. Prior. 20/7. 1923. Zus. zu E. P. 182948; C. 1922. IV. 939.) KÜHLING.

Deutsch-Luxemburgische Bergwerks- und Hütten-Akt.-Ges., übert. von **F. Bauerfeld**, Dortmund, *Legierungen*, enthaltend Co, Cr, W, C, 10—50% Ni u. 1—5% Mo. W u. Mo können durch V ersetzt werden; außerdem können die Legierungen bis zu 10% Fe sowie Si u. B enthalten. Eine Legierung dieser Art besteht z. B. aus 20% Ni, 25% Co, 33% Cr, 9,5% W, 5% Mo, 5% Fe, 2% C u. 0,5% Si. (E. P. 219293 vom 1/7. 1924, Auszug veröff. 10/9. 1924. Prior. 16/7. 1923.) KÜHLING.

British Aluminium Company, Limited, Alfred George Cooper Gwyer und Henry Wilfred Lewi Phillips, London, *Anderung des Baues von Aluminiumlegierungen*. Zu nur wenig über ihren F. erhitzten Legierungen, welche neben Al 3—15% Si enthalten, werden kleine Mengen von Erdalkalimetallen, besonders Ca, $NaNH_2$ oder Peroxyden der Alkali- oder Erdalkalimetalle gegeben. Hierbei verschwinden die großen eckigen Siliciumkristalle der ursprünglichen M., u. es entsteht eine gleichförmigere M. von verbesserten Eigenschaften. Die verwendete Menge von Ca soll 0,1% nicht überschreiten, bei Zusatz von 0,2% geht der Umwandlungsvorgang zu weit u. die Erzeugnisse besitzen weniger vorteilhafte Eigenschaften. Statt reinen metall. Ca kann auch eine Legierung von 98% Al u. 2% Ca verwendet werden. (E. P. 219346 vom 22/1. 1923, ausg. 21/8. 1924.) KÜHLING.

Erik J. Norberg, Everett, Washington, *Rostlösende Flüssigkeit*, bestehend aus einem Überschuß einer alkoh. Fl., Carbonsäure u. CH_3COOH . (A. P. 1510067 vom 26/2. 1923, ausg. 30/9. 1924.) KAUSCH.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

—, *Geschichte der Farbe*. Angaben über Karmin u. seine Gewinnung im Laufe der Zeiten. (Farbe u. Lack 1924. 411—12.) SÜVERN.

Wilhelm Frommel, *Einige alte Vorschriften zur Darstellung von Cassiusschen Purpur- und von Schmelzfarben*. Vorschriften aus einem aus dem Jahr 1835 stammenden Brief des Glasmalers HOLLMANN. (Chem.-Ztg. 48. 777. 1924.) JUNG.

Egon Elöd, *Physikalisch-chemische Beiträge zur Theorie der mineralischen Beizung tierischer Faserstoffe*. Auf Grund von Verss. zur Entscheidung der Frage, ob die Wrkg. der Säuren u. somit schließlich der Beizen einen Adsorptionsvorgang oder eine chem. Rk. darstellt, ergab sich, daß die Mineralsäuren bei gewöhnlicher

Temp. u. nicht zu geringen Konz. in der Hauptsache chem. unter Abbau der Fasersubstanz einwirken. Diese chem. Rk. wird zweifellos von einer Adsorption eingeleitet. Schwache Säuren, z. B. Ameisensäure, werden hauptsächlich nur adsorbiert. Bei erhöhter Temp. wirken auch die stark verd. Mineralsäuren vorwiegend chem. auf die Faser ein. Die abbauende chem. Einw. der Säuren zeigt sich in einer exakt nachweisbaren Abnahme der Reißfestigkeit der Faser. Bei der Sn-Beschwerung der Seide wird das Beschwerungsmittel nur in kristallin. gelöstem Zustande von der Faser aufgenommen. Die Aufnahme der Sn(OH)₄ durch die Faser kann nicht durch Ladungsaustausch zwischen diesen beiden erfolgen. Die Seidensubstanz unterliegt bereits bei gewöhnlicher Temp. bei Einwirkung wss. HCl hydrolyt. Abbau. Die entstehenden bas. Abbauprod. begünstigen die Hydrolyse der in die Faser diffundierten SnCl₄-Lsgg. u. bewirken dadurch, daß ein Teil der Sn(OH)₄ bereits vor dem Waschen innerhalb der Faser ausfällt. Der größte Teil der Sn(OH)₄ wird erst im Verlauf der beim Waschen erfolgenden weiteren Hydrolyse der SnCl₄-Lsgg. in der Faser kolloid ausfallen. Die von FICHTER u. MÜLLER (Chem.-Ztg. 1914. 693, Färber-Ztg. 1915. 254. 276) aufgestellte Theorie, daß das Fibroin mit dem SnCl₄ eine Molekülverb. bildet, konnte nicht bestätigt werden. Aus den Anschauungen über den Verlauf der Seidenschwerung, die experimentell gestützt sind, gehen auch die Ursachen des Morschwerdens beschwerter Seiden hervor. Andererseits ergab sich der Weg zur Verhinderung des Morschwerdens. Es wurden Sn-Salze organ. Säuren hergestellt, von denen sich nur die komplexen Sn-Formiate für die Seidenschwerung eignen, sie werden innerhalb der Faser selbst durch doppelte Umsetzung gebildet. Die Al-Beizung der Wolle wurde ebenfalls als chem. Vorgang erkannt u. ist dadurch bedingt, daß die Säure auf die Wollsubstanz abbauend wirkt u. von den Abbauprod. gebunden wird. Die hierdurch eintretende Beeinflussung des hydrolyt. Gleichgewichts hat die Abscheidung einer entsprechenden Menge Al₂(OH)₆ in der Faser zur Folge. Die Al₂(OH)₆-Abscheidung erfolgt beim Beizen mit Al₂(SO₄)₃ oder Alaun mit oder ohne Zusätze auf Kosten des gleichzeitigen Wollsubstanzabbaus. Diesen kann man vermeiden, wenn man leicht hydrolysierende Al-Salze schwacher Säuren anwendet, die nur durch das Fortschreiten der Hydrolyse beim Waschen ihr Al₂(OH)₆ in der Faser freigeben. In diesem Sinne wirkt ein Zusatz von Na-Biformiat auf die Faser, während der von Weinstein, infolge B. eines sehr stabilen komplexen Sn-Tartrats ungünstig u. nur bei Wollsorten, die das Al₂(OH)₆ gleichmäßig aufnehmen, einigermaßen berechtigt ist. Die durch seinen Zusatz erzielte Verzögerung der Hydrolyse kann auch ohne weitere Beeinträchtigung der Faser durch entsprechenden Neutralsalzzusatz erfolgen. (Kolloidchem. Beihefte 19. 298—362. 1924. Karlsruhe i. B.) SÜ.

Johannes Pfleger, *Superoxydbleiche der Baumwolle*. Vorläufige Mitt. Der akt. O₂ in den Perverbb. ist ein hervorragendes Bleichmittel, es ist nicht anzunehmen, daß in absehbarer Zeit wesentlich anders geartete Bleichmittel von derselben Aktivität auftauchen werden. Der Heermannsche Quotient $\frac{\text{Koprotropie}}{\text{Organotropie}}$

(Melliands Textilber. 5. 181; C. 1924. I. 2316) ist keine für alle Verwendungen desselben Bleichmittels konstante Größe, sondern abhängig von den Arbeitsbedingungen. Es sind für die bekannten u. guten Bleichmittel solche Anwendungsformen zu finden, die einen guten Wirkungsgrad gewährleisten. (Ztchr. f. angew. Ch. 37. 826—27. 1924. Frankfurt a. M.) SÜVERN.

Foulon, *Über die Affinität der sauren Farbstoffe zur tierischen Faser*. Die in der Literatur niedergelegten Ansichten über das Verh. der Wolle beim Färben mit sauren Farbstoffen werden besprochen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 27. 434—35. 1924.) SÜVERN.

Kehren, *Basische Farbstoffe und Katanol*. Beizen mit Katanol wird in einem

Bade vorgenommen, auf die gebeizte Ware ziehen bas. Farbstoffe gut auf u. werden waschecht fixiert. Der im Vergleich zur Tannin-Brechweinsteinbeize etwas gelbere Ton füllt zumeist nicht ins Gewieht. Im Druck wird Katanol für Bunttäten substantiver Färbungen mit Rongalit C oder Zn-staubdisulfid u. im Dampfnilinschwarz-Reserveartikel verwendet. Vorschriften für Anwendung des Katanols. (Ztschr. f. ges. Textilind. 27. 446—47. 1924.) SÜVERN.

J. Groot, *Über die Bildung von Farbstoffen für tierische Fasern durch Reaktionen des Materials selbst.* Nach Besprechung der sogenannten Eisfarben u. Ingrain-colours wird die Diazotierung der Woll- oder Seidenfaser durch Behandeln mit $\text{HNO}_2 + \text{HCl}$ erörtert. Durch Koppelung dieser diazotierten Wolle oder Seide mit Phenol, Kresolen, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin, Salicylsäure, α -Naphthol, β -Naphthol, 2-oxynaphthalin-6-sulfosaurem Na, 2-oxynaphthalin-6,8-disulfosaurem Na, 2-oxynaphthalin-3,6-disulfosaurem Na, 1,8-oxynaphthalin-3,6-disulfosaurem Na, α -Naphthylamin, β -Naphthylamin, Naphthionsäure, 2-Aminonaphthalin-4-sulfosäure, 2-Aminonaphthalin-5-sulfosäure, 1-Amino-8-oxynaphthalin-3,6-disulfosaurem Na (mono), 2-Amino-8-oxynaphthalin-6-sulfosäure erhaltenen Farben werden beschrieben. Hinweis auf die Lichtempfindlichkeit der diazotierten Fasern u. deren Verwendung zur Herst. von Lichtbildern darauf sowie auf die Möglichkeit an die Farbstoffe Metallsalze anzulagern. (Chem. Weekblad 21. 450—55. 1924. Delft, Techn. Hoogenhool.) GROSZFELD.

H. Bing, *Amerikanische und deutsche Polier-Lackierung.* Die verschiedenen Arten der amerikan. Lackierung unter Verwendung von Porenfüllern u. das von PAUL JAEGER angegebene deutsche Verf. ohne Öl werden geschildert. (Farbe u. Lack 1924. 421—22.) SÜVERN.

H. Graßmé, *Säure- und feuerfeste Farbe.* Besprechung erfolgreicher brand- u. Säureproben mit der „Gronid“farbe der Monopol-Waren-Handelsgesellschaft m. b. H., Berlin, Friedrichstr. 100. (Dtsch. Essigind. 28. 288—89. 1924.) RÜHLE.

K. Deck, *Über „Benzole“ und „Amylacetat“.* Ob Bzl. den vom Benzolverband geschaffenen Definitionen entspricht, ist durch einfach auszuführende Unterss. festzustellen. Beim techn. Amylacetat ist auf engere Siedegrenzen u. möglichst hohen Veresterungsgrad hinarbeiten. (Farbe u. Lack 1924. 419.) SÜVERN.

A. Chaplet, *Die Opacimeter.* Verschiedene App. zur Messung der Deckkraft von Pigmenten werden besprochen. Verss. mit weißen Pigmentfarben werden mitgeteilt. (Rev. chimie ind. 33. 231—35. 1924.) SÜVERN.

Hermann Weisz, *Tageslichtbrille. Eine lichttechnische Neuerung für Farben-erkennung und -Vergleich bei künstlichem Licht.* Richtiges, weißes künstliches Tageslicht läßt sich mit Lampenfiltern aus gepreßtem u. gegossenem Farbglas nicht erzielen. Eine Tageslichtbrille u. eine 200-Wattlampe der Voltzahl des eigenen Netzes wird empfohlen. (Zellstoff u. Papier 4. 259—60. 1924.) SÜVERN.

Henry Green, *Die Mikrochemie von weißen Farben und Füllstoffen, welche in Farben gemischt vorkommen.* Zur Entfernung des einhüllenden Öles gibt man einen Tropfen der gemischten Farbe auf einen Objektträger u. verreibt mit 2 Tropfen frisch dest. Terpentinöl. Letzteres bei 150° verdampfen u. Öl durch Behandeln mit Bzl. quantitativ entfernen, d. h. nach dem Trocknen muß der Farbstoff ein trocknes Pulver darstellen. Man verreibt dieses wieder mit Terpentinöl, dampft ab u. gibt ein Stückchen mit Chlf. gereinigtes Dammarharz darauf u. fixiert den Farbstoff durch Erwärmen. Vorprüfung u. Mkr. Zur genauen Analyse benutzt man folgende Methode: Man behandelt die Verreibung mit Terpentinöl mit h. konz. H_2SO_4 . Bleibt ein Rückstand, so prüft man auf die Füllstoffe Titanox, Asbestin u. Silix. Titanox bildet kleine runde Körper, Durchmesser ca. 4 μ , mit sehr hoher Refraktion. Asbestin besteht aus länglichen Partikeln mit stärkerer oder schwächerer Refraktion als CHBr_3 . Silix kann nur bei Abwesenheit von Asbestin charakterisiert werden.

Es ist inert u. hat schwächere Refraktion als CHBr_3 . Bleibt bei der H_2SO_4 -Behandlung kein Rückstand, so taucht man ein neues Terpentinölpräparat in 50%ig. Essigsäure, um vorhandenes ZnO zu entfernen. 1 Minute in Bunsenflamme erhitzen. Hinzugeben von 1 Tropfen „Paravar“ (ein Spezialkautschukfirnis der U. S. Kautschukkompanie), $\frac{1}{2}$ Minute auf h. Platte erwärmen. Durch die vorhergehende Erhitzung ist vorhandenes *Lithopon* oberflächlich in ZnO übergegangen, welches mit Paravar sich hellbraun färbt. Zur Prüfung auf *Zinkoxyd* behandelt man direkt mit Paravar, welches ZnO tiefschwarz anfärbt.

Ein weiteres Terpentinölpräparat wird 2 Minuten lang in $\text{H}_2\text{S-W.}$, welches 5 Tropfen NH_3 enthält, getaucht. Hierbei wird *basisches PbSO₄*, schwarz. Durchmesser ca. 0,6 μ . *Basisches PbCO₃*, wird hellbraun, ist hexagonal u. kleiner als das vorige. Zur Prüfung auf *Timonox* behandelt man ein Präparat 5 Minuten mit k. 50%ig. Essigsäure, trocknet, verreibt mit Glycerin u. prüft u. Mkr. Spitzwinklige, vor allem trianguläre Krystalle deuten auf Timonox. Ein extra konz. Präparat wird mit HCl (1:1) behandelt. Die eine Hälfte behandelt man mit h. konz. H_2SO_4 . Mit dem bloßen Auge erkennbares Mehrwerden deutet auf *Baryt* oder *Blanc fixe*. Bestimmen der Refraktion in CHBr_3 des ganzen Präparates. Zeigt die mit H_2SO_4 behandelte Hälfte eine größere Brechung als die unbehandelte, so ist *Baryt* nachgewiesen. *Blanc fixe* ist sehr fein u. nur schwer sichtbar. Schließlich prüft man ein Präparat u. Mk. auf Foraminiferenschalen, deren Anwesenheit Schlammkreide anzeigt. (Ind. and Engin. Chem. 16. 677—80. 1924. Palmerton [Pa.]) GRIMME.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

A. J. Ultée und L. R. van Dillen, *Über die Faktoren, die auf die Entstehung von Lump Einfluß ausüben*. Der Einfluß der Zeit ist in den ersten Stdu. nach dem Zapfen gering. Schütteln des Latex beim Transport befördert den Säuregrad u. damit die Lump. nicht, es geht sogar ein Teil der Säure (CO_2) fort. Das Gleiche gilt von erhöhter Temp. Schmutzige Gefäße wirken beschleunigend auf Säuregrad u. B. von Lump. Von Antikoagulanten wirkte KCN dem Säuregrad stark entgegen, Nachteile Giftigkeit u. Unkenntnis über Wrkg. auf innere Eigenschaften des Kautschuk. Der Soda ist Sulfit vorzuziehen. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 6. 18—31. 32. 1922. Djember.) GROSZFELD.

O. de Vriez, *Kerbosch Gummi*. An Hand einer sehr großen Anzahl von Verss. kommt Vf. zu dem Schluß, daß Kerbosch Gummi keinerlei bemerkenswerte Eigenschaften zeigt. Er dürfte kaum als Ersatz für „fine Para“ in Frage kommen, da der Prozeß für die Pflanzungen auch viel zu umständlich u. langsam ist. In Frage käme höchstens seine Verwendung in der Kaltvulkanisation, die aber noch nicht ausprobiert worden ist. (India Rubber Journ. 68. 29—35. 1924.) PIECK.

L. B. Sebrell und W. W. Vogt, *Die Beschleunigung der Vulkanisation*. I. *Einfluß der acetonlöslichen Bestandteile des Gummis auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Beschleunigermischungen*. Es wird gezeigt, daß alle organ. Beschleuniger die Ggw. von 1. Zn erfordern, um optimale Wirksamkeit zu entfalten. Dabei bilden sich Verb. zwischen Zn u. dem Beschleuniger, die außer bei den *Mercaptobeschleunigern*, die Zn-Salze bilden, bisher noch nicht isoliert werden konnten. *Diphenylguanidin* u. *Dimethylaminodimethyldithiocarbamat* z. B. reagieren direkt mit ZnO , andere erfordern ein gummilösliches Zn-Salz, das entweder direkt zugesetzt wird, oder sich aus ZnO u. den Harzsäuren bildet.

Zu den Verss. wurden gleichzeitig Mischungen aus gewöhnlichem u. aus acetonextrahiertem Crepe geheizt. Letzteren wurde in manchen Fällen, um Fehler auszuschalten, der Acetonextrakt nachträglich wieder zugesetzt. — Daß die Harze einen Einfluß auf die Wirksamkeit der Beschleuniger haben, wird auch dadurch bewiesen, daß ein Zusatz von *Zn-Stearat* zu Mischungen aus acetonextrahiertem

Gummi außerordentlich verbessernd wirkt. (Ind. and Engin. Chem. 16. 792—96. 1924.)

PIECK.

W. E. Glancy, *Der Einfluß gewisser Füllmittel im Hartgummi*. Bei der Vulkanisation von Hartgummi besteht eine krit. Temp., unterhalb welcher nur ein schmiegsames, lederartiges Prod. entsteht. Bei Erhitzen über diese Temp. erhöht sich die Bruchfestigkeit beträchtlich bei gleichzeitiger Abnahme der Dehnung. — Bei wachsendem Zusatz von S nimmt die Bruchfestigkeit nur bis zu einem bestimmten Gehalt zu, dann nimmt sie infolge der Verd. wieder ab. — Bitumina können bis zu 7,5 Vol.-% zugesetzt werden. — Kalk u. Magnesia bewirken in Hartgummimischungen ebenso wie bei Weichgummi eine Vulkanisationsbeschleunigung u. Erhöhung der Bruchfestigkeit. — Harz kann bis zu 5 Vol.-% zugesetzt werden. — Reifenregenerat bis zu 6 Vol.-% erhöht die Bruchfestigkeit u. vermindert die Dehnung beträchtlich, bei größerem Zusatz wirkt es entgegengesetzt. (Ind. and Engin. Chem. 16. 359—61. 1924.)

PIECK.

Walter Hole, *Versuche und Erfahrungen in Verbindung mit Gummi als Verbindungsmittel für Gaskabel*. Um die Widerstandsfähigkeit des betreffenden Gummis festzustellen, wurden Streifen eingehängt einmal in das Lösungsm. selbst, einmal in die Dämpfe von Bzl., Toluol, Solventnaphtha usw. Es zeigte sich, daß die Aufnahme von Lösungsm. rein physikal. Natur war u. daß keinerlei chem. Rk. eintrat. Nach dem Trocknen nahmen die Streifen wieder ursprüngliche Form u. Gewicht an, u. das Lösungsm. war nur schwach gefärbt. Da im Gebrauch für Kabel die Gummiverb. unter Druck steht, kommt eine Formveränderung dort überhaupt nicht in Frage. Ein nach 40-jährigem Gebrauch ausgegrabener Gummiring zeigte noch durchaus gute physikal. Eigenschaften, er wies nur kreuz u. quer Risse auf, die aber nicht vollständig durchgegangen waren. Es handelte sich um eine Bleiglätte- u. ZnO-haltige Mischung mit 31% Asche. (Gas Journ. 166. 899—901. 1924.)

PIECK.

O. de Vries, *Einige Angaben über die Viscosität von Latex ohne und mit Ammoniak*. Die Best. der Viscosität (V.) im Latex ist selbst mit einfachsten Mitteln wegen Gerinnung u. Säureb. unsicher u. ungenau. Die Kurven V./Kautschukgehalt für Latex von verschiedenem Gehalte durch starkes oder schwächeres Anzapfen verlaufen steiler als die Exponentialkurve. Die V. fällt bei Verdünnung mit W. ebenfalls steiler als die genannte Kurve. Die Logarithmen der relativen V. liegen auf schwach gebogenen in einigen Fällen fast geraden Linien, die die Abszisse rechts vom Anfang, bei Kautschukgehalten von 6—10 g/100 cem schneiden. Die V. von n Latex beträgt bei einem Kautschukgehalte von 35%: 12—15, bei 30%: ca. 8, bei 25%: 5—6, bei 20%: ca. 4 Einheiten bei großen Schwankungen. Latex von Bäumen nach langer Ruhezeit hatte stets $V. < n$, starkes Zapfen lieferte $V. > n$, Zapfen auf isoliertem Rindenstück $< n$, bei jungen Bäumen hohen Wert für V., Latex von abnormer Zus. (niedriger Kautschukgehalt, kleiner Trockenrückstand, wenig Asche) hohe V. Die V. ist wegen der geringen Unterschiede wenig geeignet um Unterschiede in der Zus. des Latex anzuzeigen. Der Einfluß der 3 Faktoren, die die V. beeinflussen (Größe der Kautschukteilchen, Solvation, Gehalt an Elektrolyten) konnte noch nicht genau ermittelt werden. — Bei Konservierung mit NH_3 werden die Bestst., der V. besonders bei möglichst frischem u. durchgeseibtem Latex genauer. Zusatz von NH_3 (2—6%, bisweilen mehr) erniedrigt die V. mehr als der Verdünnung entspricht. V. von NH_3 -Latex bei 30%: 4—5½, bei 25%: 3—4, bei 20%: ca. 2½, bei 15%: ca. 2, nimmt bei Aufbewahren ab, bei zwei Proben in einer Woche um 1, in einem Monat um 1½. — Für frisch bereiteten NH_3 -Latex gilt folgendes: NH_3 beeinflußt stark die Faktoren der V., zweifelhaft, ob Änderung der Solvation. Die V. von NH_3 -Latex nach fortgesetztem starken Zapfen war gleich der V. von n. Latex, trotzdem die Kautschukkügelchen im ersten

Fälle kleiner sind. Bei jungen Bäumen wurden teils niedere V., auf isoliertem Rindenstück anfangs n. dann niedere V. gefunden; Latex von abnormaler Zus. gab etwas höhere V. als n. Es ist wenig Hoffnung, daß die V. von NH₃-Latex, ebenso wie die von gewöhnlichem als Hilfsmittel zur Erforschung der Latexzus. größere Bedeutung haben wird, weil die Zahlenunterschiede so viel kleiner sind. (Archiv Rubbereultur Nederland-Indie 7. 409—35. 436—43. 1923. Buitenzorg.) GROSZFELD.

Stanley Krall, *Einfluß von Beschleunigern auf die Plastizität von ungeheizten Gummimischungen*. Die Neigung von Beschleunigermischungen, leicht auf der Walze anzubrennen, bezw. beim Lagern anzuvulkanisieren, wurde durch Plastizitätsmessungen mittels des App. von WILLIAMS (C. 1924. II. 2089) näher bestimmt. Es ergab sich: bei 90° neigen nur Thiocarbanilid u. Aldehydammoniak zum Anvulkanisieren. Die Konz. des Beschleunigers ist bei Diphenylguanidin von großem Einfluß, weniger dagegen bei Thiocarbanilid, Formaldehydanilin u. Äthylidenanilin. Die Konz. des S spielt nur eine untergeordnete Rolle. ZnO setzt bei Aldehydammoniak die Neigung, anzuvulkanisieren, etwas herab, bei Diphenylguanidin wird sie etwas erhöht, bei Thiocarbanilid ganz enorm. Kalk u. Magnesia in Ggw. von ZnO erhöhen die Neigung zum Anvulkanisieren von Mischungen mit Aldehydammoniak u. Diphenylguanidin. — Diese Bestimmungsmethode läßt sich auf „Ultraschleuniger“ nicht anwenden. Wie sich aus dieser Methode entnehmen läßt, wirkt S selbst bis zu 12% nicht als Weichmachungsmittel. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1922—24. 1924.) PIECK.

Committee on methods of analysis of the Rubber division of the American chemical society, *Standardmethoden für die Analyse von Gummwaren*. (Ind. and Engin. Chem. 16. 397—402. 1924. — C. 1922. IV. 1197.) PIECK.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

A. Ganswindt, *Über Riechstoffsysteme*. Kurzes Ref. über ein neues System von KELLER, welcher die Riechstoffe nach ihrem Duft in indoloide, aminoide, benzoloide, paraffinoide u. terpenoide Düfte einteilt. (Dtsch. Parfümerieztg. 10. 215—16. 1924.) A. R. F. HESSE.

Percy May, *Die Herstellung von Vanillin*. Vf. gibt eine Übersicht über die techn. Verff. zur Darst. von Vanillin, die seit TIEMANN u. HAARMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 7. 613 [1874]) in den verflossenen 50 Jahren ausgearbeitet worden sind. (Perfumery Essent. Oil Record 15. 351—58. 1924.) HABERLAND.

L. Francesconi und P. Scarafia, *Öl aus Santolina Chamae cyparissus L.* Das Öl, welches in der Hauptsache aus den Epidermis- u. Palisadenzellen der Blätter stammt, wird durch Wasserdest. gewonnen. Die Ausbeuten von 4 verschiedenen Destst. betragen 4, 2,60, 3,40, 13,2‰, D.¹⁵ 0,8715, 0,8746, 0,8704, 0,8732, $[\alpha]_D = -16,43, -18,04, -11,66, -11,74^\circ$. Das zum größten Teil fl. ungefärbte Öl sd. bei gewöhnlichem Druck von 176—250° unter Zurücklassung eines pechschwarzen Rückstandes. Beim Fraktionieren ergab das Öl der D.¹⁵ 0,8704 (SZ. 0, VZ. 11,78, VZ. des acetylierten Öles 11,74) zwei Fraktionen, Kp. 94—100° u. 100—108° mit den Konstanten D.¹⁵ 0,8586 bzw. 0,8767, $[\alpha]_D = -12,23$ bzw. $-7,57^\circ$, VZ. 9,718 bzw. 13,65, VZ. des acetylierten Prod. 9,71 bzw. 13,91. — Die Fraktionierung von 300 g mit D.¹⁵ 0,8732 u. $[\alpha]_D = -11,74^\circ$ ergab folgende 6 Fraktionen:

	94—97	97—98	98—107	107—108	108—109	109—111°
Kp. _{15—20}	94—97	97—98	98—107	107—108	108—109	109—111°
Farbe			farblos			hellgelb
g	15	45	93	60	36	12
D. ¹⁵	0,8456	0,8496	0,8622	0,8736	0,8832	0,8951
$[\alpha]_D$	-10,76	-12,41	-9,76	-6,70	-7,22	-13,40°

Der Rückstand läßt sich durch Wasserdampfdest. in ein gelbes Harz (30 g,

D.¹⁵ 0,9538; $[\alpha]_D = -18,57^\circ$ u. ein Öl (D.¹⁵ 0,9344, $[\alpha]_D = 32,21^\circ$) zerlegen. (Riv. It. delle essenze e profumi 6. 76—79. 1924. Cagliari, Univ.) A. R. F. HESSE.

L. Bonaccorsi, *Kennzeichen der Bergamottöle in der ersten Periode der Agrumen-ernte (Dezember 1923 bis Januar 1924)*. An einer größeren Anzahl von Ölen, deren Analysenzahlen in einer Tabelle zusammengestellt sind, wird gezeigt, daß die Öle einen verhältnismäßig geringen Gehalt an Estern haben, nämlich ca. 32—37%, nur in einem Falle 42%. — Die opt. Drehung liegt zwischen $+14$ u. $+24^\circ$. — Der Gehalt an freien Alkoholen gibt Werte zwischen 1,82—9,97%, Aldehyde 0,50—2%, fester Rückstand 4,40—5,80%. (Riv. It. delle essenze e profumi 6. 39—41. 1924.) A. R. F. HESSE.

Giovanni Romeo, *Öl aus Rückständen der Bergamotte und seine Verwendung*. Das in den Rückständen verbliebene Öl wird durch erschöpfende Extraktion mit PAc. gewonnen, wobei der PAc. nach Abdest. immer wieder verwendet wird. Die Konstanten der vereinigten grügefärbten Extrakte sind: D.¹⁵ 0,8641, Kp. 170°, $[\alpha]_D^{15} = +7^\circ 40'$, Säure (als CH₃COOH berechnet) 0,13, Ester 8,60, fester Rückstand 5,34%; l. in gleichen Vol. 80%ig. A. Der Geruch des Öles erinnert sehr an Bergamottöl. — Sogenanntes Bergamottdestillat, welches aus mehr oder weniger reifen Früchten erhalten wird, hat D.¹⁵ 0,861—0,865, $[\alpha]_D^{15} = +10$ bis $+30^\circ$; l. im gleichen Vol. 75 oder 80%ig. A., enthält 3—6% Ester. Destillat aus ausgewählten kleinen Früchten (Bergamotellen) hat D.¹⁵ 0,870, $[\alpha]_D^{15} =$ nahezu 0° ; l. in 2—3 Vol. 70%ig. A.; enthält 3—6% Ester. Der Geruch ist leicht brenzlich u. erinnert nicht an Bergamotten. (Riv. It. delle essenze e profume 6. 1—2. 1924.) A. R. F. HESSE.

A. Doluis, *Die Wichtigkeit des Terpentinsöls für die Riechstoffindustrie*. Die Eigenschaften des Terpentinsöls, seine Zus. u. die Verfälschungsmittel, ferner das chem. Verh. von α - u. β -Pinen werden besprochen. (Rev. chimie ind. 33. 213—17. 1924.) SÜVERN.

Gérard-Vaudin, *Das Terpentinsöl und seine Ersatzmittel*. Begriffsbestimmungen. (Ann. des Falsifications 17. 273—75. 1924.) RÜHLE.

Hans Katinsky, *Was ist Terpentinsöl?* Vf. empfiehlt folgende Bezeichnungen: 1. für Balsamöle: amerikan., deutsches, span. Kiefern-Balsam-Terpentinsöl, 2. für andere terpentinähnliche Öle: amerikan., deutsches, poln., russ. Kiefer-Stubben-Terpentinsöl, nord. Cellulose-Terpentinsöl usw. Jedes in den Handel kommende Öl muß so bezeichnet werden, daß der Verbraucher aus dem Namen Art u. Herkunft erkennen kann. (Farben-Ztg. 30. 239—40. 1924.) SÜVERN.

C. Edward Sage und W. Geoffrey Dalton, *Die Bestimmung von Thymol und Carvacrol in spanischen Thymianölen*. Es wurden Mischungen der beiden Phenole, die von 5% Thymol bis 95% Carvacrol und von 5% Carvacrol bis 95% Thymol enthielten, bereitet u. die Erstarrungspunkte der verschiedenen Mischungen ermittelt u. graph. in Beziehung zur Temp. dargestellt. Die erhaltene Kurve ermöglicht die Ermittlung der prozentualen Zus. von Gemischen der beiden Phenole. Ein Vergleich der Kurven aus dem Gemisch der reinen Phenole u. der aus span. Thymianöl extrahierten Phenole zeigt geringe Abweichung der beiden Kurven, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß im letzteren Falle bei der Isolierung noch geringe Mengen von Terpenen adsorbiert waren. (Perfumery Essent. Oil Record 15. 345—46. 1924.) HABERLAND.

XV. Gärungsgewerbe.

E. Lühder, *Bericht über die Prüfung eines Maische-Destillierapparates für hochprozentigen Spiritus*. Angabe der Ergebnisse der Prüfung eines App. dieser Art der Apparatebauanstalt R. DÄHNE in Frankfurt a. O. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 47. 262—63.) RÜHLE.

E. Lühder, *Destillierapparate für die Gewinnung von hochprozentigem Spiritus direkt aus der Maische*. Zusammenfassende Besprechung älterer u. neuer App. an Hand von Skizzen. Mit den neuesten ein- u. zweiseitigen App. gelingt es, Spiritus von 95,4—96,1 Maß-% unmittelbar aus der Maische zu erhalten. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 47. 257—59. 1924.) RÜHLE.

E. Lühder, *Über Bau und Konstruktion des periodisch arbeitenden Blasendestillierapparates*. Techn. Betrachtungen über die Eignung des App. für kleinere Brennereien u. über seine Einrichtung u. Handhabung. (Brennereiztg. 41. 151—52. 1924.) RÜHLE.

Kurt Hembd, *Das Verhalten von Kahlmhefen gegenüber verschiedenen Substraten*. Die Kahlmhefen, deren Entstehung nur in unmittelbarer Berührung mit Luftsauerstoff möglich ist, unterscheiden sich durch die Fähigkeit der Gärung u. der Sporenbildung voneinander. Während die zur Gattung Willia gehörenden Kahlmhefen wohlriechende Ester zu bilden vermögen, besteht die durch die zur Gattung Mycoderma gehörigen Kahlmhefen erzeugte Einw. lediglich in der Verringerung der Säure u. des A. Allen Kahlmhefen gemeinsam ist ihre Anspruchslosigkeit in der Ernährung u. ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wärme u. Sauerstoffmangel. Die Kahlmhefen sind große Schädlinge von Most u. Wein, da sie auf Kosten der Nährfl. üppig wuchern, ihre wertvollen Bestandteile u. Bukettstoffe zerstören u. dafür unangenehme Stoffwechselprodd. wie Aldehyd, Buttersäure, Valeriansäure, Essigsäure, alkalk. wirkende Ammoniumverbb., schwarzes Ferritannat u. H₂S hineinbefördern. (Brennereiztg. 41. 45. 1924. Inst. f. Gärungsgew. Berlin.) LINHARDT.

W. Windisch, *Die Gersten der 1923er Ernte*. Nach allgemeinen Betrachtungen über den Zusammenhang der Güte der Gerste mit der Witterung u. der Güte des Malzes u. dessen Bewahrung beim Bierbrauen mit der Güte der Gerste, geht Vf. insbesondere auf die ungünstigen Witterungs- u. Marktverhältnisse für Gerste im Jahre 1923 ein u. bringt anschließend Berichte einiger Malzfabriken über die Erfahrungen, die sie bei der Verarbeitung der Gersten des Jahres 1923 gemacht haben, u. einiger Brauereien über die Erfahrungen mit den daraus gewonnenen Malzen. Die mitgeteilten Erfahrungen sind je nach Art u. Herkunft der Gerste sehr verschieden. (Wehschr. f. Brauerei 41. 55—56. 59—60. 65—67. 72—73. 1924.) RÜHLE.

H. Lloyd Hind, *Der Brauwert des Hopfens*. (Vgl. Brewers Journ. 60. 502; C. 1924. II. 2431.) Zusammenfassende Erörterung vom Standpunkte des Verbranchers aus bei Gelegenheit eines Vortrages. (Brewers Journ. 60. 556—58. 1924.) RÜHLE.

Langwell und Lloyd Hind, *Die Abfallstoffe in der Brauerei. Die Verwertung des ausgebrauten Hopfens und der Treber durch die Cellulosegärung*. Sie erfolgt fast ebenso schnell wie die Vergärung der Glucose durch Hefe durch einen neuerlich entdeckten Bacillus, dessen Optimumtemp. bei 60—65° liegt. (Journ. Inst. Brewing; Petit Journal du Brasseur; Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 64. 915—16. 1924.) RÜHLE.

Otto Pampe, *Zur Erzeugung von hochprozentigem Rohspiritus*. Vf. gibt einen Überblick über die Erwägungen hinsichtlich der Herst. von hochprozentigem A. auf Grund der Maßnahme der Reichsmonopolverwaltung, für Rohsprit von 93—94 Gew.-% (95,4—96,1 Maß-%) besondere Zuschläge zu gewähren. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 47. 259. 1924. Halle a. S.) RÜHLE.

P. Grélot, *Lothringischer Mirabellenbranntwein*. Nach kurzer Besprechung der Abstammung u. des V. der Mirabelle, die eine Spielart der Pflaume, Prunus domestica L., ist, u. besonders in Lothringen geeignete Bedingungen für ihre Entw. findet, erörtert Vf. die Herst. des Mirabellenbranntweins durch Gärung u. Dest. u. die Zus. Bei 6 Proben solchen Branntweins schwankten, bezogen auf 100 l absol. A. in g: Säure (als Essigsäure) 1,1—59,6, Ester 51—187,5, Aldehyde 1,4—32,8,

Furfurol 0—5,5, höhere Alkohole 134—382,5. Von 8 Proben enthielten 3 HCN, u. zwar 5,4—5,4—75,6 mg in 1 l u. dieselben Proben entsprechend Benzaldehyd Spuren—Spuren—57,7 mg in 1 l. Die Zus. ist also sehr schwankend u. läßt keine sicheren Schlüsse zu, es liegt dies wohl an dem Rohmaterial, den Mirabellen, selbst u. an der verschiedenen Art der Herst. (Ann. des Falsifications 17. 261—69. 1924. Nancy.) RÜHLE.

P. Mumme, *Hopfenbiere, Hopfenkochen, Hopfenextraktion, Filtration der Würze vor der Hopfenzugabe*. Vf. erörtert die Einw. der Wassersalze auf die Beschaffenheit des Bieres u. Arbeitsverf. zum Ausgleich dieser Einw. Hierher gehört insbesondere das Kochen u. Filtrieren der Würze vor der Hopfenzugabe u. die Verwendung von *Hopfenextrakten*, die mittels destilliertem W. in einem App. hergestellt werden, der an Hand einer Skizze kurz nach Einrichtung u. Wirksamkeit beschrieben wird. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 64. 959—60. 1924.) RÜHLE.

Oldrich Miskovsky, *Die Kolloide im Biere*. Durch die bei der Gärung entstehende Kohlensäure wird ein großer Teil der in der Bierwürze enthaltenen Kolloide ausgeschieden. Diese „Reinigung“ des Bieres geschieht bei Gefäßen mit nicht zu hoher Biersäule am raschesten. Es muß jedoch auch dafür Sorge getragen werden, daß dieselbe nicht zu weit getrieben wird, da sonst die Fähigkeit der Schaumbildung u. die Vollmundigkeit Schaden leiden. (Wehschr. f. Brauerei 41. 17—18. 21—24. 27—28. 1924. Berlin.) LINHARDT.

Hermann Christoph, *Beiträge zur Physiologie der Sarzina flava de Bavy und der Bierpediokokken*. Während *Sarzina flava* ausschließlich von aerobem Charakter u. für den Betrieb harmloser Natur ist, verursacht die typ. *Sarzina*-krankheitserscheinungen in Würze u. Bier. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 47. 21—28. 1924. München.) LINHARDT.

Fonzes-Diacon, *Die Sulphosphate bei der Weinbereitung*. Nach dem französ. Erlasse vom 19. 8. 1921 darf Weinmaische u. Wein nur mit den krystallisierten Disulfiten des K oder Na u. höchstens in einer Menge von 20 g im hl versetzt werden; ebenso werden dazu zugelassen NH_4 -Phosphate u. zwar $(\text{NH}_4)_2\text{H}\cdot\text{PO}_4$ u. $\text{H}_2\text{-NH}_4\cdot\text{PO}_4$; nicht zugelassen ist das $(\text{NH}_4)_3\cdot\text{PO}_4$. Vf. erörtert die sich an Hand dieses Erlasses ergebende Beurteilung der im Handel befindlichen u. zur Weinbereitung angebotenen Zubereitungen dieser Salze u. den Chemismus der bei ihrer Verwendung eintretenden Umsetzungen, insbesondere der Einw. gasförmiger SO_2 auf Mono-, Di- u. Tri- NH_4 -Phosphat in Lsg. (Ann. des Falsifications 17. 277—83. 1924. Montpellier.) RÜHLE.

E. Manceau, *Herstellung des Weins in der Champagne. Untersuchungen über die Zusammensetzung der Trauben Pinot Noir*. (Französische Rebe und gepfropfte Rebe). Die einheimische wurzelechte französische Champagnerebe (Pinot noir) wird bereits seit vielen Jahren mehr u. mehr durch Pflöpfen dieser Rebe auf amerikan. Unterlage ersetzt. Vf. hat die Trauben beiderlei Arten auf chem. Zus. hin untersucht u. gefunden, daß sie sich darin in keiner wesentlichen Beziehung unterscheiden. (Ann. des Falsifications 17. 275—77. 1924.) RÜHLE.

J. Fromme, *Über Hagebuttenwein*. Das früher (Pharm. Ztg. 68. 856; C. 1924. I. 2835) angegebene Verf. zur Darst. wurde verbessert. Bei Verwendung von frischen Hagebutten ist Weinhefe nicht nötig, bei trockenem ist sie aber erforderlich. (Pharm. Ztg. 69. 964. 1924. Egel.) DIETZE.

Rothenbach, *Rationelle Betriebsweise in automatisch bedienten Schnellessigfabriken unter Verminderung der Verluste bei der Gärung*. Durch Anreicherung des Alkoholgehaltes der Maische kann man die Verarbeitungsfähigkeit von automat. bedienten Schnellessigbildnern steigern. (Dtsch.-Essigind. 28. 65—66. 1924. Berlin.) LINHARDT.

Frederick B. Power und Victor K. Chesnut, *Prüfung echter Traubenmoste auf Anthranilsäuremethylester*. Die früheren Unterss. der Vf. (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 1741; C. 1922. II. 1145) werden auf eine große Anzahl von Mosten amerikan. Ursprungs ausgedehnt. Nach den mitgeteilten Ergebnissen wurde in der weitaus größeren Anzahl der unters. Moste das V. des Esters nachgewiesen. (Journ. Agricult. Research 23. 47—53. 1923. U. S. A. Dep. of Agric.)

BERJU.

Leop. Preyß, *Die Bestimmung des Essigsäuregehaltes im Weine*. Beschreibung eines App. zur Best. der Essigsäure im Wein durch Abdestillieren mit Wasserdampf. (Dtsch. Essigind. 28. 281. 1924.)

RÜHLE.

Kroemer, *Über den Nachweis von Obstwein in Traubenweinen mit Hilfe der Stärkebestimmungen*. Da auch in naturreinen Traubenweinen Stärkekörner nicht völlig fehlen u. nicht selten nachgewiesen werden können u. ihre morpholog. Merkmale von den Körnern der Obststärke nicht völlig zu unterscheiden sind, ist nicht zu empfehlen, einen etwaigen Zusatz von Obstwein zu Traubenwein nach dem Stärkegehalt allein zu beurteilen. Bei verbesserten Weinen ist dieses Verf. ganz unzulässig, weil der zur Verbesserung dienende Zucker nach den Beobachtungen des Vfs. fast immer geringe Mengen von Stärke enthält, die zum Teil ebenfalls aus Kleinkörnern besteht. (Landw. Jahrb. 60. 490—92. 1924. Geisenheim, Höhere staatl. Lehranst.)

BERJU.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

P. Buttenberg und H. Weiss, *Über die Beeinflussung von Lebensmitteln bei der Blausäuredurchgasung von Schiffen und Speichern*. Nach den mitgeteilten Unterss. über die Wrkg. der Blausäuredurchgasung erfahren bei sachgemäßer Ausführung die durchgasten Lebensmittel keine Veränderung, welche eine Minderung der Bekömmlichkeit oder gar Gesundheitsschädlichkeit zur Folge hat. Die Lebensmittel zeigen unmittelbar nach der Durchgasung einen HCN-Gehalt von 1—3 mg in 100 g, welcher bei der handelsmäßigen weiteren Bearbeitung der Waren in wenigen Tagen verschwindet. Ein erhöhter HCN-Gehalt über 2 mg wurde nur bei Rohkaffee, schwarzem Pfeffer, getrockneten Pflaumen u. Rosinen festgestellt. Eine gewisse Beeinträchtigung des Geschmacks u. Geruches kommt nur bei fertigen Tabakwaren, Rohkaffee u. insbesondere Tee in Frage. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 48. 104—18. 1924. Hamburg.)

MANZ.

C. Moewes, *Über Eatan*. Eatan ist ein Gemisch von Aminosäuren, hergestellt durch hydrolyt. Abbau von tier. Blut, Eiweiß u. dergleichen. (Herst. Eatinon-Gesellschaft, München.) Es bewährte sich als Nähr- u. Kräftigungsmittel u. wurde als Zusatz zur n. Kost längere Zeit von den Patienten gern genommen. (Münch. med. Wchschr. 71. 1363. 1924. Berlin-Lichterfelde, STUBENRAUCH-Krankenh.)

FRANK.

Braun, *Die Bestimmung der Backfähigkeit der Mehle*. Vf. hat 16 Mehle nach FLEURENT (Best. von Gliadin u. Glutenin; Trennung beider durch 70%ig. A., der 2—3%₀₀ KOH enthält u. Gliadin löst, während Glutenin in kolloidaler Suspension bleibt u. daraus durch Einleiten von CO₂ gefüllt wird) untersucht u. bespricht die Ergebnisse. Das Verhältnis Gliadin zu Gluten mal 100 schwankt auch bei besten Mehlen ganz bedeutend, was wahrscheinlich auf die Ungleichmäßigkeit der Zus. des Glutens zurückzuführen ist. Vf. verfährt deshalb wie folgt: In 2 g des Mehles bestimmt man den Gesamt-N nach KJELDAHL; dann schüttelt man 2 g Mehl im 200 ccm-Kolben mit annähernd 200 ccm W. 3 Min., füllt auf, mischt, filtriert u. bestimmt den l. N aus 100 ccm des Filtrats nach KJELDAHL; der Unterschied ist der unl. N, der auch unmittelbar bestimmt werden kann durch Best. des N-Gehaltes von mit W. erschöpftem Mehle; beide Werte stimmen sehr gut miteinander überein. Bei 7 Mehlen hat Vf. hiernach erhalten:

Gesamt-N × 6,25	11,43	13,12	14,37	13,25	12,56	12,68	13,56
l. N × 6,25	2,81	2,68	3,06	2,87	2,68	2,74	2,93
unl. N × 6,25, bestimmt	8,62	10,44	11,31	10,38	9,88	9,94	10,63
unl. N × 6,25, berechnet	8,75	10,43	11,31	10,37	9,87	9,73	10,87

(Ann. des Falsifications 17. 269—72. 1924.)

RÜHLE.

Jacob Zinn, *Beziehungen zwischen den verschiedenen charakteristischen Eigenschaften des Weizens und der Mehle, nach den veröffentlichten Angaben über chemische Untersuchungen und Mahl- und Backversuche mit amerikanischen Weizensorten*. Die in dem amerikanischen Schrifttum veröffentlichten Angaben über den Gehalt der amerikanischen Weizensorten u. Mehle an Protein, Gluten u. Gliadin u. das Wasserbindungsvermögen der in den verschiedenen Getreidedistrikten gewonnenen Mehle werden tabellar. geordnet u. aus den so gewonnenen übersichtlichen Zusammenstellungen die Korrelationskoeffizienten der Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile unter sich u. deren Beziehungen zur Mehlausbeute u. zur Triebkraft der Mehle berechnet. (Journ. Agricult. Research 23. 529—48. 1923. Maine, Agric. Exp. Stat.)

BERJU.

F. C. Stewart, *Die Beziehung des Feuchtigkeitsgehaltes und gewisser anderer Faktoren zum Poppn des Popmais*. Die größte Ausbeute an „Popmais“, d. h. Körnern, welche beim Rösten puffend zerplatzen, wird bei einem Feuchtigkeitsgehalt des Röstgutes von 13—15% W. erhalten. Da Popmais leicht W. abgibt oder absorbiert, kann er leicht auf den gewünschten Wassergehalt gebracht werden. Die Best. des W. wird mit genügender Genauigkeit durch 10tägiges Trocknen einer 50 g-Probe in einem elektr. Freastrocknenofen bei 85° ausgeführt. (New York State Agric. Exper. Stat. Bull. 505. 70 S. 1923. Geneva [N. Y.], Sep. v. Vf.)

BERJU.

Arthur W. Christie, *Roher Schwefel bei der Präservierung von Früchten*. Nach NEWHALL (Chem. Metallurg. Engineering 31. 144; C. 1924. II. 1841) ist es vorteilhafter, beim Behandeln von Früchten mit SO₂ durch Verbrennen von S sublimierten S und nicht rohen S zu nehmen. Nach Vf. trifft dies nicht zu, vielmehr ist roher S dazu ebensogut geeignet wie sublimierter S. — In einem Nachwort hält NEWHALL seine Meinung aufrecht. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 472—73. 1924. Berkeley [Calif.] u. Seattle [Wash.])

RÜHLE.

W. H. Dore, *Neue Fortschritte in der Pektinchemie und ihre technische Anwendung*. Bericht über die Chemie des Pektins, seine techn. Gewinnung aus Obst- u. Rübenabfällen, seine Verwendung als Nahrungsmittel u. zur Herst. von Klebstoffen. Vorschläge zur Verwendung bei der Faserstoffherst. u. Papierfabrikation. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1042—44. 1924. Berkeley [Cal.])

GRIMME.

B. O. Neumann, *Versuche über die Süßung von Nahrungsmitteln mit Süßstoff (Saccharin und Krystallose)*. (Vgl. Techn. Gemeindeblatt 26. 147; C. 1924. I. 2794.) Nach den mitgeteilten prakt. Verss. kann bei einer großen Zahl von Nahrungsmitteln der Zuckerzusatz zu einem erheblichen Anteil (50—80%) durch eine isodulce Menge Saccharin ohne Beeinträchtigung des Geschmacks ersetzt werden, wobei im übrigen Saccharin bei der üblichen küchenmäßigen Zubereitung der Speisen nicht verändert wird. (Ztschr. f. Unters. Nahrgr.- u. Genußmittel 47. 184—98. 1924. Bonn/Hamburg, Hyg. Inst.)

MANZ.

R. T. Thomson und James Sorley, *Die Zusammensetzung und Zersetzung von Eiern*. Bei der Best. des Dotterfettes werden mit PAc., Ä. oder Chlf. gleiche Werte erhalten, wenn die Substanz sorgfältig getrocknet ist. Zur Best. des Unverseifbaren ist CH₃OH, nicht PAc. zu verwenden. Der Gehalt an freier Fettsäure stieg gegen 1,72% ber. als Ölsäure im frischen Hühnerrei nach zweijähriger Aufbewahrung auf 5,24%. (Analyst 49. 327—31. 1924.)

MANZ.

Harrison Hale und William L. Bleecker, *Aktives Chlor als keimtötendes Mittel für Milch und Milchprodukte*. Milch u. Sahneproben wurden mit Legg. von

Chlorwasser, NaOCl u. $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ mit verschieden starkem Gehalt an akt. Cl_2 versetzt u. die Keime vorher u. nach 1-std. Einw. der Cl -haltigen Lsgg. festgestellt. Es ergab sich in allen Fällen erhebliche Abnahme der vorhandenen Keime. Chlorwasser ist am wirksamsten, es hat bei gleicher Cl_2 -Konz. innerhalb 45 Min. dieselbe Wrkg. wie NaOCl in $1\frac{1}{2}$ oder Clorkalk in 19 Stdn. Zurückzuführen ist dies darauf, daß Cl_2 im Chlorwasser rascher verwertbar ist als in den Salzen. Chlorwasser in Verd. von 1:4000 beeinflußt den Geschmack der Milch nicht, bei 1:3000 zeigt sich schwacher Cl -Geschmack, der bald wieder verschwindet; NaOCl dagegen zeigt schon in Verd. 1:10000 deutlichen Nachgeschmack. (Journ. Agricult. Research 26. 375—81. 1923. Univ. of Arkansas Agricult. Exp. Station.) HABELLAND.

Dan. W. Steuart, *Der Gehalt von Milchpulver an Citronensäure*. Die Best. der Citronensäure geschah durch Überführen in Pentabromaceton nach STAHR u. in das Doppelsalz des Hg-Acetondicarboxylat mit bas. Hg-Sulfat nach BEAU (vgl. BARTHEL, Milk and Dairy Products). Darnach ist dieser Gehalt ganz bedeutend. Eine frische Milch (April) enthält 0,158% anhydr. Citronensäure. Milchpulver aus Rahm enthielt im Mittel 1,16%, aus entrahmter Milch 1,55%, entsprechend in beiden Fällen etwa 0,144% in der ursprünglichen Milch. (Analyst 49. 465—67. 1924.) RÜHLE.

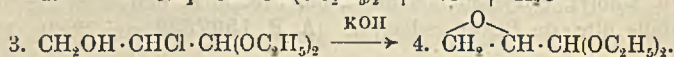
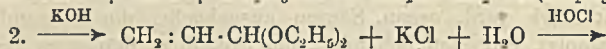
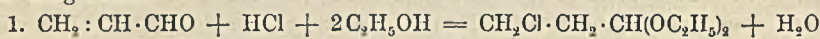
Stuart L. Crawford, Rochester, V. St. A., *Protein- und stärkefreies Pektin*. Äpfel werden ausgepreßt u. der Rückstand kurze Zeit mit s. M. behandelt, wobei Zucker, aber keine nennenswerten Mengen Pektin gel. werden sollen. Der ungel. Teil wird mit stark verd. organ. Säuren ausgekocht, die entstandene Lsg. mit proteolyt. u. amolyt. Enzymen behandelt, um Protein u. Stärke zu zerstören u. die gegebenenfalls filtrierte Fl. eingedampft. (A. P. 1507338 vom 20/10. 1920, ausg. 2/9. 1924.) KÜHLING.

Marie Louise Marsan, Frankreich, *Ersatzstoff für Fleischextrakt und -pulver*. (F. P. 554913 vom 6/12. 1921, ausg. 19/6. 1923. — C. 1924. II. 2209.) KAUSCH.

XVII. Fette; Wachse; Seifen; Waschmittel.

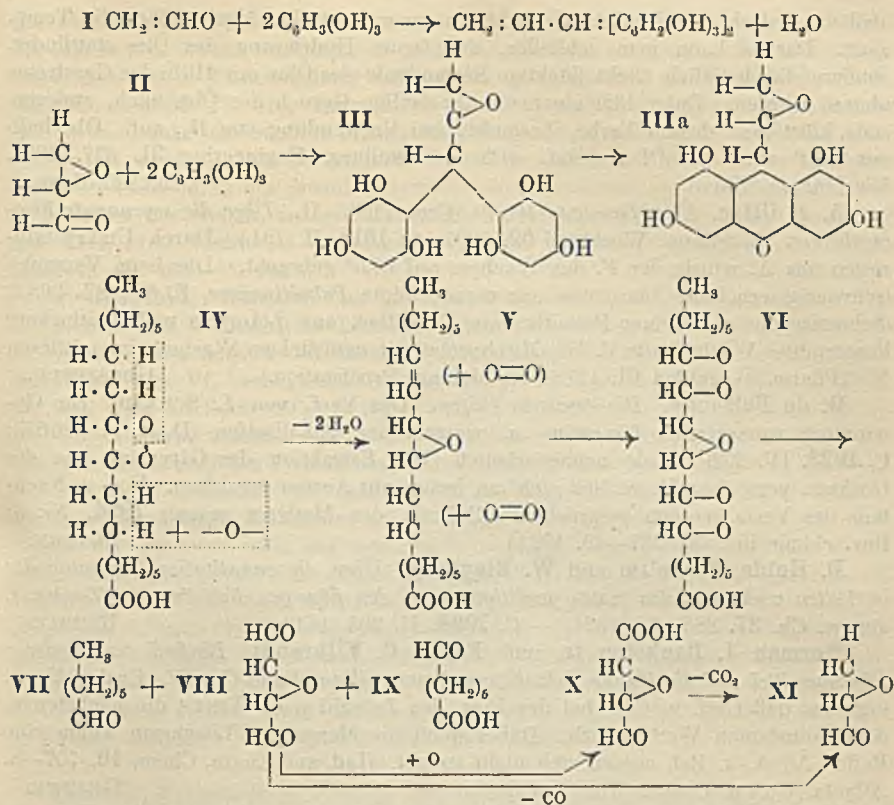
Wilmer C. Powick, *Verbindungen, die in ranzigen Fetten entstehen, mit Beobachtungen über den Mechanismus ihrer Bildung*. Ranzige Fette zeichnen sich aus durch ihren eigenartigen Geruch u. geben beim Schütteln mit konz. HCl u. einer äth. 1%ig. Phloroglucinlsg. Rotfärbung der HCl -Schicht. Um die Verbb. festzustellen, die für diese Eigenschaften ranziger Fette verantwortlich zu machen sind, hat Vf. Oxydationsprodd. der Ölsäure, sowie Verbb., die andere Autoren aus ranzigen Fetten isoliert haben, einzeln oder nach Zugabe zu frischem nicht ranzigem Fett, geprüft. Folgende Verbb. sind weder die Ursache des Geruchs noch der Phloroglucinrk.: *Oxystearinsäure, Dioxystearinsäure, Diketostearinsäure, HCOOH, CH₃COOH, C₄H₇COOH, Capronsäure, Heptylsäure, Caprylsäure, Nonylsäure, Azelainsäure, Acrylsäure, CH₂O, CH₃CHO, C₄H₇CHO, Acrolein, Crotonaldehyd, Methylglyoxal, Dioxyaceton*. Für den Geruch ranziger Fette kommen nicht in Frage: Keiostearinsäure u. der Halbaldehyd der Azelainsäure. *Nonylaldehyd* u. *Heptylaldehyd* geben keine Rk. mit Phloroglucin- HCl , erteilen jedoch, frischen Fetten nur in kleiner Menge beigemischt, diesen einen ähnlichen, aber weniger scharfen Geruch wie er für ranzige Fette charakt. ist. Wird Ölsäure ozonisiert u. das gebildete *Ozonid* durch h. W. hydrolysiert, so zeigte sich, daß außer den C_6 -Aldehyden u. Säuren auch peroxyartige Verbb. entstanden waren, die die Fuchsin- SO , u. die Phloroglucinrk. gaben. Ranzige Fette sowie ranzige Ölsäure geben außer der Phloroglucinrk. stets auch Peroxydrkk. (B. von J aus KJ in Eg.-Lsg.). Eine endgültige Entscheidung darüber, ob diese Peroxyde von Wichtigkeit für den positiven Ausfall der Phloroglucinrk. sind, hat sich nicht fällen lassen, die Möglichkeit ist jedoch nicht aus-

geschlossen. — Es ist bekannt, daß auch arom. Verb. sowie frisches Baumwollsaamenöl eine positive Phloroglucinrk. geben. Durch spekt. Unters. der rotgefärbten HCl-Schicht lassen sich diese Färbungen jedoch deutlich von den durch ranzige Fette, ranzige Ölsäure u. Acrolein + H₂O₂ hervorgerufenen unterscheiden. Diese letzteren zeigen eine schmale, fast symmetr., stets gleichliegende Bande im Gelbgrün nahe der D-Linie; die mit *Baumwollsaamenöl*, *Vanillin*, *gealtertem Terpeninöl*, *Eugenol* u. *Zimtaldehyd* + Phloroglucin-HCl erhaltenen Färbungen zeigen untereinander spekt. Abweichungen, die Absorption beginnt hier in der blau- oder gelbgrünen Region u. erstreckt sich bis zum violetten Ende des Spektrums. Die Beobachtung, daß Acrolein + H₂O₂ + Phloroglucin dasselbe Absorptionsspektrum gibt wie die ranzigen Fette, veranlaßte Vf. die Oxydationsprodd. des *Acrolein* (a) mit H₂O₂ (b) bezüglich ihres Verh. gegenüber Phloroglucin-HCl zu untersuchen. Es kann entstehen: aus 1 Mol a + 2 Mol b Acroleinperoxyd, aus 1a + 1b Glycerinaldehyd, Dioxyaceton, Methylglyoxal, Malondialdehyd, Oxacrolein u. Epihydrinaldehyd; aus 1 Mol a + 3 Mol b Mesoxaldialdehyd. Mit Ausnahme der vorletzten Verb. sind alle eben genannten Oxydationsprodd. an der B. der roten Färbung unbeteiligt. *Epihydrinaldehyd* selbst ist bisher in freiem Zustande nicht erhalten worden, daher wurde in Anlehnung an die Verf. von WITZEMANN (Journ. Americ. Chem. Soc. 36. 1908; C. 1915. I. 654) u. WOHL u. MOMBER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 3346; C. 1915. I. 249) *Epihydrinaldehyddiäthylacetal* nach folgenden Rkk. dargestellt:



Das so erhaltene Prod. war prakt. unl. in W., wurde durch Säuren leicht zers. u. hatte Kp. 165—168°. Werden einige Tropfen einer äth. Lsg. mit konz. HCl u. Phloroglucin in Ä. versetzt, so färbt sich die HCl-Schicht sofort rot, schwache Rk. tritt auch mit verd. HCl (1:20) noch ein, bei Abwesenheit von Säure bleibt die Färbung aus. Das Absorptionsspektrum dieser roten Lsg. u. das aus Acrolein + H₂O₂ + Phloroglucin-HCl erhaltene erwiesen sich als ident. Um Klarheit über die Zus. des roten Farbstoffs zu erhalten, wurden 25 ccm einer frischen 5%ig. wss. Acroleinlsg. mit überschüssigem 30%ig. H₂O₂ + 300 ccm konz. HCl + 300 ccm einer 1%ig. äth. Phloroglucinlsg. gemischt (Rotfärbung) u. der nach Schütteln entstandene tief purpurrote Nd. untersucht; er war wl. in Eg. u. konz. HCl, l. (vielleicht unter Zers.) in Alkali, sonst unl. in organ. Mitteln; beim Erhitzen tritt vor dem Schmelzen Verkohlung ein. Die Verbrennung der Verb. gab Werte, die zwischen den für *Verb. C₁₅H₁₁O₆*, entstanden nach Rk. I, u. für *Verb. C₁₅H₁₃O₆* (IIIa), entstanden nach Rk. II, berechneten lagen. Das untersuchte rote Prod. bestand der Farbe nach zu urteilen hauptsächlich aus IIIa. Die B. von IIIa aus III erfolgt unter dem dehydratisierenden Einfluß der konz. HCl. Die wasserlösliche rote Verb. entspricht wahrscheinlich Verb. III.

Nach diesen Befunden wurde versucht, durch fraktionierte Dest. von ranzigem Fett u. ranziger Ölsäure das färbende Prinzip zu isolieren, um es mit Epihydrin-äthylacetal zu vergleichen. Die Isolierung u. Reindarst. gelang jedoch nicht. Die angestellten Verss. haben aber ergeben, daß die fragliche Verb. wl. in W. ist, sie ist mit Wasserdampf nicht flüchtig; bei 0,2—0,5 mm u. 100° dest. nur sehr wenig über, bei höheren Temp. findet Zers. statt. Auf Grund dieses Verh. ist freies Acrolein nicht als die Verb. anzusehen, die in ranzigen Fetten die Phloroglucin-HCl-Rk. gibt; auch freier Epihydrinaldehyd, der sich mutmaßlich analog wie Acrolein verhalten würde, kommt nicht in Betracht. Das Verh. von Epichlor-



hydrinäthylacetal dagegen deutet darauf hin, daß die Substanz das Epihydrinaldehydradikal intakt enthalten muß, vielleicht ist sie das Glycerylacetal des Epihydrinaldehyds.

Den Zerfall des Ölsäuremol. unter dem Einfluß von Luft-O₂ erklärt Vf. folgendermaßen: es bildet sich zunächst Oleinsäureperoxyd (IV). Durch Einw. von aktiviertem O₂ (aus dem Peroxyd eines anderen Mol.) auf II an gesätt. C-Atomen von IV entsteht das Oxyd der 7-8,9-10,11-12-Linolensäure (V), das mit O₂ unter B. des Doppelperoxyds (VI) reagiert. Durch Aufspaltung an den beiden Peroxydgruppen entstehen hieraus: Heptylaldehyd (VII), Butendialoxyd (VIII) u. der Halbaldehyd der Pimelinsäure (IX). Durch weitere Oxydation von VIII entsteht das Oxyd der Acrolein-β-carbonsäure (X) u. hieraus durch Abspaltung von CO₂ oder aus VIII durch Abspaltung von CO (vgl. SALWAY, Journ. Soc. Chem. London 109. 138; C. 1916. II. 123) wird Epihydrinaldehyd (XI) gebildet. (Journ. Agricult. Research 26. 323—62. 1923. U. S. A. Dep. of Agricult.), HABERLAND.

J. Bohle, *Die Sulfurölindustrie Spaniens*. Vf. beschreibt die Extraktion der Oliventrester mit CS₂ u. die Herst. des CS₂ in Spanien u. weist darauf hin, daß die Modernisierung der Einrichtungen ein gutes Arbeitsfeld für die deutsche Industrie ist. (Chem.-Ztg. 48. 745—46. 785—86. 1924.) JUNG.

H. K. Benson, *Reinigung von Lachsöl*. Lachsöl ist das Nebenprod. der Lachsindustrie an der Pacificküste. Es kann durch Erhitzen bis 340° in der Qualität wesentlich verbessert werden, wenn man gleichzeitig einen Gasstrom von H₂, N₂ oder CO₂ durchleitet. Alle drei Gase verhalten sich gleich, indem sie bewirken,

daß die Jodzahl des Rückstandes sinkt, u. zwar je stärker, desto höher die Temp. liegt. Daraus kann man schließen, daß keine Hydrierung des Öles stattfindet, sondern daß lediglich leicht flüchtige Bestandteile des Öles mit Hilfe des Gasstroms abdest. werden. Dabei läßt einerseits der faulige Geruch des Öles nach, andererseits klärt sich dessen Farbe, besonders bei Verwendung von H₂, auf. Oberhalb von 340° wird das Öl zersetzt. (Chem. Metallurg. Engineering 31. 627. 1924. Washington, Univ.)

BECKER-ROSE.

A. J. Ultée, *Über Gondang-Wachs* (Cera Fici). II. *Über die sogenannte Ficocerylsäure*. (I. Pharm. Weekblad 52. 1097; C. 1915. II. 794.) Durch Umkrystallisieren aus A. wurde der F. des Wachses auf 69,5° gebracht. Die beim Verseifen (schwierig) erhaltene Säure war nur verunreinigte *Palmitinsäure*, F. 62°, SZ. 263,3, (Schmelzprobe mit reiner Palmitinsäure). Synthet. aus β -Amyrin u. Palmitinsäure hergestelltes Wachs hatte F. 77°, Mischprobe mit natürlichem Wachs zeigt mittleren F. (Pharm. Weekblad 61. 1118—20. Malang, Proefstation.)

GROSZFELD.

G. de Belsunge, *Die trocknen Seifen*. Das Verf. von L. SCHMIDT zur Gewinnung wasserfreien Glycerins u. wasserfreier Alkalisifen (D. R. P. 376643; C. 1923. IV. 259) wurde nachgearbeitet. Die Extraktion des Glycerins aus der trocknen verseiften Masse ließ sich am besten mit Aceton erreichen. Vor- u. Nachteile des Verfs. werden besprochen. (Bulletin des Matières grasses 1924. Nr. 3; Rev. chimie ind. 33. 237—40. 1924.)

SÜVERN.

D. Holde, M. Selim und W. Bleyberg, *Über die quantitative Trennung der in Fetten vorkommenden festen gesättigten von den flüssigen Fettsäuren*. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 885—87. 1924. — C. 1924. II. 903. 1643.)

BEHRLE.

Herman J. Bankston jr. und Frank C. Vilbrandt, *Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Hanus-Jodzahl von Baumwollsaatöl und Cocosöl*. Exakte Verss. ergaben, daß Chf. u. CCl₄ bei der Best. der Jodzahl nach HANUS die höchsten u. dabei konstanten Werte geben. Dabei spielt die Menge des Lösungsm. kaum eine Rolle. Ä., A. u. Bzl. eignen sich nicht so gut. (Ind. and Engin. Chem. 16. 707—8. Atlanta [Ga.] u. Chapel Hill [N. C.]

GRIMME.

K. A. Williams und E. R. Bolton, *Die Erkennung gehärteter Öle*. Sie kann durch den Nachweis des Ni erfolgen, erfordert aber, da Ni nur in sehr geringen Mengen in *gehärteten Ölen* vorkommt, größere Mengen Fett oder Öl. Vf. verwenden deshalb den Nachweis der *Isoölsäure* dazu, die nach LEWKOWITSCH (Oils, Fats and Waxes, I. 192. 5. Ausg.) u. MOORE (Journ. Soc. Chem. Ind. 38. T. 320; C. 1919. III. 987) beim Härten aus Ölsäure entsteht u. nicht in der Natur vorkommt, mit Ausnahme von etwa 1% in Rindertalg (TWITCHELL Journ. Ind. and Engin. Chem. 13. 806; C. 1921. IV. 1041). Die Isoölsäure enthält anscheinend hauptsächlich Elaidinsäure, daneben noch gewisse andere Isomere der Ölsäure; sie ist bei gewöhnlicher Temp. ein festes Gemisch, Jodzahl 90. Eigenartig ist, daß die Isoölsäure ein in den meisten organ. Lösungsmm. (z. B. Ä., A., Bzn.) fast unl. Pb-Salz bildet, wie die gesätt. Fettsäuren, während die Pb-Salze der ungesätt. Säuren mit wenig Ausnahmen (Erucasäure u. vielleicht Elaeostearinsäure) darin l. sind. Diese Eigenschaft dient zur Erkennung u. zur Best. der Menge der Isoölsäure. Man bildet aus einigen Grammten Fett quantitativ die Pb-Salze, trennt davon die Pb-Salze der ungesätt. Säuren u. bestimmt nach Zers. der unl. Salze die Jodzahl der Fettsäuren. Enthält das Fett kein gehärtetes Fett, so wird die Jodzahl nicht größer als 5 sein (das Auswaschen der l. Pb-Salze ist nicht restlos durchzuführen); ist gehärtetes Fett zugegen, so muß die Jodzahl größer sein; es berechnet sich der Gehalt an Isoölsäure aus $95/100 \times s \times (J - 5)/90$, worin bedeutet $s = \%$ der festen Säuren, $J =$ Jodzahl. Weiterhin erörtern Vf. die Trennung der festen u. fl. Fettsäuren nach den verschiedenen dafür angegebenen Verff. u. zeigen die Möglichkeit, an Hand eines Schaubildes über das Verhältnis der Jodzahlen zu dem $\%$ -Gehalt

der Fettsäuren an gesätt. Säuren, an Isoölsäure, Ölsäure u. Linolsäure annähernd die Menge des jeweils vorhandenen gehärteten Öles zu bestimmen. Ein neuerdings eingeführtes ohne Unterbrechung arbeitendes Härterverf. (E. R. BOLTON, E. P. 162370, C. 1921. IV. 370) kann derart geleitet werden, daß die n. vorkommende Menge Isoölsäure unverändert bleibt; der Gehalt daran kann andererseits aber auch vermindert werden. Die Genauigkeit des eben angegebenen Verf. leidet natürlich darunter, wenn nicht das jeweils gebrauchte Härterverf. angegeben wird; in solchem Falle kann der Gehalt an gehärtetem Öle stark überschätzt werden. Der Wert des Verf. zur Nachweise der Ggw. gehärteten Öles ist davon aber unberührt. (Analyst. 49. 460—65. 1924.) RÜHLE.

J. Großfeld, *Verfahren zur genauen Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Cocosseifen*. Vf. bespricht die Literatur, welche die Best. von Fettsäuren des Cocos- u. Palmkernfettes betrifft. Im Anschluß daran beschreibt Vf. ein neues Verf. Nach der früher vom Vf. beschriebenen Methode (vgl. Seifensieder-Ztg. 50. 237; C. 1923. IV. 957) wird die Seife (10 g) in Ggw. von Trichloräthylen (100 cem) durch 25%ig. HCl-Lsg. (10 cem) zersetzt, die wss. saure Schicht durch Schütteln mit Gips beseitigt u. in 25 cem der Fettsäurelsg. die gesamten Fettsäuren durch 2-std. Trocknen bei 105—110° ermittelt. Zu dem erhaltenen Wert sind die durch Verflüchtigung verloren gegangenen Fettsäuren (im wesentlichen Caprylsäure) zu addieren. Die Menge der letzteren wird aus weiteren 25 cem der Fettsäurelsg. ermittelt. 15 bis 20 cem des Trichloräthylens werden abgedampft u. nach Zusatz von 10 cem A. die Fettsäuren mit $\frac{1}{5}$ -n. alkoh. KOH-Lsg. titriert. Die gleiche Titration wird bei dem in 20 cem A. gel. Trockenrückstand ausgeführt. Die Differenz der Laugeunmenge ermöglicht die Best. der flüchtigen Säuren berechnet als Caprylsäure (1 cem $\frac{1}{5}$ -n. KOH entspricht 0,0288 g Caprylsäure). Analysen von *Palmin* zeigen, daß 97—98% der Fettsäuren bereits bei der Trockenbest. gefunden werden. (Ztschr. Dtsch. Öl-u. Fettind. 44. 485—87. 499—502. 1924. Recklinghausen.) K. LINDNER.

Severin Morgenstern, Leipzig, *Herstellung von überfetteten Seifen*, dad. gek., daß man Rohwollfett in bekannter Weise im Autoklaven mittels Alkalien verseift, die Seife ohne Abtrennung der Wollfettalkohole aussalzt u. den so erhaltenen Seifenkern bei der üblichen Herst. von Seifen aus anderen Fetten mitverwendet. — Es wird eine überfettete feste Seife erhalten, die einerseits einen sehr hohen Prozentsatz weicher Fettsäuren enthält, u. bei deren Herst. andererseits das zugesetzte Wollfettpräparat nicht durch die Trennung der Wollfettsäuren von den Wollfettalkoholen verschlechtert u. verteuert ist. (D. R. P. 404189 Kl. 23e vom 22/6. 1922, ausg. 14/10. 1924.) OELKER.

Severin Morgenstern, Leipzig, *Behandlung von Wollfett*, dad. gek., daß dasselbe mittels Anwendung von W. in einem absol. geschlossenen Druckgefäß bis etwa 150° binnen mehreren Stdn. erhitzt u. hierauf offen oder mittels überhitzten Dampfes mit oder ohne Zuhilfenahme von Vakuum dest. wird. — Es werden hochwertige Wollfettprodd. erhalten. (D. R. P. 404709 Kl. 23a vom 30/7. 1922, ausg. 20/10. 1924.) OELKER.

XVIII. Faser- und Spinnstoffe; Papier; Cellulose; Kunststoffe.

André Dubosc, *Die Baumwolle und ihre Selbstentzündung*. Vf. behandelt die Zus. der *Baumwolle* u. ihre Selbstentzündung durch Fermente bzw. Bakterien. (Rev. des produits chim. 27. 617—18. 1924.) JUNG.

Friedr. von Höble, *Württembergische Papiergeschichte*. Beschreibung des alten Papiermacherhandwerks, sowie der alten Papiermühlen im Gebiet des König-

reichs Württemberg (vgl. Wchbl. f. Papierfabr. 55. 457; C. 1924. I. 2755). (Wchbl. f. Papierfabr. 55. 2132—38. 2602—3. 1924.) SÜVERN.

E. Belani, *Das Schoopsche Rostschutzverfahren in Zellstoff- und Papierfabrik*. Nach Schilderung der zur Ausführung des Verf. dienenden App. werden die für Zellstoff- u. Papierfabriken in Betracht kommenden Anwendungsarten, das Verbleien von Bottichen, das Chromatisieren von Roststäben (Überziehen mit einem Überzug aus Al), das Metallisieren von Holzrinnen u. -bottichen, von $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ -Behältern, in der Leimküche, bei Kollergängen u. Holländern u. a. m. beschrieben. (Papierfabr. 22. 689—97. 1924. Villach.) SÜVERN.

Anton D. J. Kuhn, *Mittel und Wege zur Verbilligung der Herstellungskosten in Zellstoff- und Papierfabrikation*. Angaben über Entstaubung der SO_2 -Gase, Laugenbereitungsanlagen, Einrichtung des Holzplatzes, Schnellschäler, Vorsortierung, Pressen der Späne, Kochereinrichtung, Schnitzelstampfer, Stoffbüten, Feinsortierung des Stoffes, automat. Stoffanlauf, Bleichen, Wasserförderung u. -verteilung. (Zellstoff u. Papier 4. 260—62. 1924.) SÜVERN.

—, *Die Younghild-Holländerwalze*. Das Neue an ihr ist, daß zwischen je 2 Holländermesser zickzackförmige Einsätze angebracht u. mit den Messern verschweißt sind. Die Walze soll viel Kraft u. Arbeit sparen. (Zellstoff u. Papier 4. 268. 1924.) SÜVERN.

Hans Lehmann, *Über Harz und Harzleim*. Nach Angaben über die Gewinnung des Harzes wird die Herst. des Harzleims in allen Einzelheiten geschildert. (Papierfabr. 22. 506—9. 1924. Robschütz, Sa.) SÜVERN.

Hans Wrede, *Die Verwendung von Lenzin in der Papierfabrikation*. Die Anwendung des CaSO_4 als Füllstoff zum Aufweißen u. seine Beurteilung ist beschrieben. (Zellstoff u. Papier 4. 258. 1924.) SÜVERN.

Paul Ernst Altmann, *Oberflächenleimung von Papier mit Agar-Agar*. Vorschrift zur Verwendung von Agar-Agar zur Oberflächenleimung von Papier. (Chem.-Ztg. 48. 777. 1924. Dresden-A.) JUNG.

Rudolf Lorenz, *Capillarität und Quellung bei der Papierfabrikation*. Beispiele für capillarchem. Vorgänge bei der Papierherst. (Wchbl. f. Papierfabr. 55. 2662 bis 2664. 1924. Tharandt.) SÜVERN.

Svante Arrhenius, *Die physikalische Chemie der Cellulosefabrikation*. (Zellstoff u. Papier 4. 182—84. — C. 1924. II. 1034.) SÜVERN.

James Strachan, *Der De-Vains-Prozeß*. Gegenüber SCHACHT (Papierfabr. 22. 121; C. 1924. II. 130) wird das de Vains-Verf. verteidigt u. auf Fabriken in verschiedenen Ländern hingewiesen, die nach diesem Verf. arbeiten. (Wchbl. f. Papierfabr. 55. 2595—96. 1924.) SÜVERN.

Willi Schacht, *Der De-Vains-Prozeß*. Zu den Ausführungen STRACHANS (vgl. vorsteh. Ref.) wird bemerkt, daß die Stoffe der altbewährten klass. Zellstoffverf. u. auch die dafür in Betracht kommenden Betriebe Vorzüge gegenüber der Chlorierung aufweisen, die anerkannt werden müssen. (Wchbl. f. Papierfabr. 55. 2596—2600. 1924. Weimar.) SÜVERN.

Pradel, *Die Verbrennung von Sulfitablaugen*. Das Verbrennen der Ablauge durch Einspritzen in eine Feuerung, z. B. Kohlenstaubfeuerung, das Aufbereiten der Lauge durch Eindampfen, die zeitlich u. räumlich verteilte Aufbringung auf das Brennstoffbett eines Wanderrostes u. das Verdampfen an Rieselflächen durch die Abgase der mit der eingedickten Lauge betriebenen Rostfeuerung ist beschrieben. (Papierfabr. 22. 517—19. 1924. Verein der Zellstoff- u. Papier-Chemiker u. Ingenieure.) SÜVERN.

Abel Caille, *Studie über die Herstellung von Celluloseacetaten*. Nach einem geschichtlichen Überblick wird die Acetylierung, die Hydrolyse, der Einfluß der Temp. u. der Menge H_2SO_4 in dem Acetylierungsprozeß besprochen. Verss. über

Stabilisierung der Acetate ergaben, daß unter sonst gleichen Bedingungen ein Acetat um so stabiler ist, je weniger gebundene H₂SO₄ es enthält, u. daß bei demselben Gehalt an H₂SO₄ ein Acetat um so stabiler ist, je weiter die Neutralisation der H₂SO₄ getrieben ist. (Chimie et Industrie 12. 441—448. 1924. Rouen.) SÜ.

Felix Fritz, *Über Selbstentzündung von flüssigen Lösungsmitteln*. CS₂ entflammte sich an der Luft von selbst an einem Cu-Gefäß, das nur mit zum Sieden gebrachtem W. gefüllt war. Die Selbstentzündung beim Pressen von Linoleumblöcken, deren einzelne Platten mit einem Klebmittel aus Linoleumzement, Kolophonium u. Bzl. bestrichen waren, wird durch Funkenbildung infolge Reibungselektrizität oder Kompression des Gemisches aus Bzl.-Dampf u. Luft zu erklären versucht. (Farbenztg. 30. 128—29. 1924.) SÜVERN.

Johannes Teicher, *Prüfung des Holzschliffes*. Die Prüfung auf Splitter, die mkr. Unters., Mahlunggradbest., Beurteilung der Festigkeitseigenschaften des Holzschliffs, seiner Fähigkeit, gute Glätte zu erzeugen, u. die Prüfung auf Reinheit u. Trockengehalt wird besprochen. (Zellstoff u. Papier 4. 253—58. 1924.) SÜ.

Charles A. Gammal, Worcester, Mass., *Bleichpulver*. Chorkalk wird mit W. behandelt u. dann getrocknet. (A. P. 1510216 vom 19/2. 1924, ausg. 30/9. 1924.) KAUSCH.

Technochemia Aktiengesellschaft, Glarus, *Textilfasern*. Animal. Fasern werden zunächst mit großen Überschüssen der bekannten Oxydationsmittel behandelt u. dann nach dem Waschen nur noch mit Lsgg. von Seifen oder l. Ölen abgekocht. (Oe. P. 97109 vom 23/4. 1921, ausg. 10/6. 1924.) KAUSCH.

Albert Veitinger, Cannstadt, *Überziehen von Karton oder Pappe beliebiger Stärke und Art mit gelatiniertem Papier*, dad. gek., daß der Karton bzw. die Pappe auf das zum Zwecke der Gelatinierung auf einer Glastafel liegende Papier aufgeklebt wird. — Die Kartons bzw. Pappen zeigen einen vorzüglichen Hochglanz. (D. R. P. 404740 Kl. 55f vom 26/3. 1924, ausg. 20/10. 1924.) OELKER.

Gustav Pollitz, Berlin, *Aufarbeiten der alkalischen Ablaugen der Halbcellulose- bzw. Cellulosefabrikation* zwecks Wiedergewinnung des Alkalis u. Abscheidung der gel. Inkrusten des Holzes durch Säuren, dad. gek., daß als Fällsäure Oxalsäure verwendet wird. — Man erhält oxalsaures Natron u. vergärbare inkrustierende Substanz. Das oxalsaure Natron wird in bekannter Weise mit Kalk in oxalsauren Kalk u. NaOH übergeführt, der erstere durch H₂SO₄ in Gips u. Oxalsäure zerlegt u. die letztere wieder in den Kreislauf des Verf. eingeführt. (D. R. P. 404787 Kl. 55b vom 31/1. 1922, ausg. 20/10. 1924.) OELKER.

Carl G. Schwalbe und **Hermann Wenzl**, Eberswalde, *Herstellung sehr reiner, inkrusten- und aschenarmer Zellstofffasern*, 1. dad. gek., daß man nach beendeter Bleiche das ausgebrauchte Bleichbad durch Abschleudern entfernt u. das Bleichgut in der Schleuder auswäscht. — 2. dad. gek., daß man nach Beendigung der Bleiche das ausgebrauchte Bleichbad durch Abpressen u. darauffolgendes vorsichtiges Verdränken der letzten Bleichbadreste mit Frischwasser entfernt. (D. R. P. 405004 Kl. 55b vom 29/10. 1922, ausg. 24/10. 1924.) OELKER.

Dr. Treichel G. m. b. H., Berlin, *Druckfähigmachen von glatten Flächen*, z. B. Celluloid, Elfenbein usw., dad. gek., daß man eine trüb u. papierähnlich auf-trocknende, mehr oder minder undurchsichtig werdende Cellulosederivatlösung auf-trägt, die nach dem Bedrucken durch einen Lack von gleichem Brechungsvermögen wieder durchsichtig gemacht werden kann. (D. R. P. 405069 Kl. 15k vom 31/10. 1922, ausg. 27/10. 1924.) OELKER.

Glanzäden-Aktiengesellschaft, Berlin und Petersdorf, Rsgb., *Herstellung eines wolleartigen Gespinnstes aus Viscoselösungen* nach D. R. P. 389394, darin bestehend, daß bei der Herst. der Viscoselsgg. reduzierende Körper wie Kohlenhydrate oder

mehrwertige Alkohole verwendet werden. (D. R. P. 405002 Kl. 29b vom 16/8. 1918, ausg. 27/10. 1924. Zus. zu D. R. P. 389394; C. 1924. I. 1464.) KAUSCH.

Fr. Küttner, Pirna, Elbe, *Verfahren und Vorrichtung zum Auswaschen von auf Spulen aufgewickelter Viscosekunstseide*. Verf., dad. gek., daß man die Spulen bis zur Säurefreiheit zunächst mit kaltem W. u. dann bis zur CS₂-Freiheit mit 60—70° h. W. behandelt. — Vorr., dad. gek., daß Bottiche, in welche auf Rahmen aufgesteckte, mit Viscosekunstseide bewickelte Spulen eingelegt sind, kreisförmig geschaltet sind, in den am meisten ausgewaschenen Spulen enthaltenden Bottich W. von 60—70° fließt u. dieses im Gegenstrom weiter getrocknet wird. (D. R. P. 404404 Kl. 29a vom 28/12. 1921, ausg. 17/10. 1924.) KAUSCH.

Emile Bronnert, Mülhausen, Frankr., *Kunstseide aus Viscose*. Das Spinnbad wird mit H₂SO₄ versetzt u. Celluloseprodd. durch Hydrolyse darin gelöst. (Can. P. 236819 vom 27/3. 1922, ausg. 8/1. 1924.) KAUSCH.

Glanzfäden A.-G., Berlin und Petersdorf i. Riesengebirge, *Erzeugung künstlicher sehr feiner Fäden aus Celluloselösungen*. (D. R. P. 405443 Kl. 29b vom 23/7. 1918, ausg. 31/10. 1924. — C. 1921. IV. 1113 [F. P. 518451.]) KAUSCH.

Michel de Roiboul, Paris, *Herstellung künstlicher mineralischer Fäden aus Kieselsäure, Tonerde oder anderen schwer schmelzbaren Stoffen*. (D. R. P. 402445 Kl. 32a vom 31/8. 1920, ausg. 22/9. 1924. F. Prior. 16/6. 1920. — C. 1921. IV. 209.) KÜHLING.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

O. P. Hood, *Lignit, ein Zukunftsbrennstoff?* Vf. hält die Ausnutzung der Lignitvorkommen als Brennstoff zur Zeit noch nicht für rentabel. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 16. 1020. 1924. Washington [D. C.]) GRIMME.

K. Bunte und W. Fitz, *Über die Ursachen der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der Kokse*. Vf. untersuchten den Einfluß des Ausgasungsgrades u. der Feinheit der Auflösung der Kokssubstanz auf die Reaktionsfähigkeit verschiedener Koksarten, unter Verwendung des Zündpunktes, bestimmt nach BUNTE u. KÖLMEL (Gas- u. Wasserfach 65. 592—94; C. 1922. IV. 966) als Maß der Reaktionsfähigkeit. Für einen bei 550—650° aus Gasflammkohle der Ruhrzeche Baldur hergestellten Halbkoks ergab sich vor u. nach der Erhitzung im N-Strome auf 1100° (60 Min.):

Korngröße des Kokeses	0,5—1 mm	1—3 mm	3—5 mm
Zündpunkt des Halbkokeses	328°	350°	397°
Zündpunkt des nacherhitzten Kokeses	483°	502°	532°

Der Zündpunkt von Zechenkoks dagegen liegt bei ca. 600°. Die Veränderung der Koksstruktur wird durch das starke Ansteigen der D. von 1,493 auf 1,787 u. der Härte von knapp 3 auf über 4 der Moßschen Skala angezeigt.

Das Verhältnis Masse : Oberfläche d. h. Feinheit der Auflösung der Koks-substanz maßen Vf. an der Adsorptionsfähigkeit gewisser Koks-gewichte gegen CO₂ resp. H. Die abgewogene Koks-menge wurde in einem Kolben von bekanntem Raumgehalt durch mehrstd. Abpumpen im absol. Vakuum bei der Temp. des sd.S (444,5°) gasfrei gemacht, auf 0° gekühlt u. mit einem Recipienten von genau bekanntem Inhalt verbunden, der das zu prüfende Gas bei bekanntem Druck u. Temp. enthielt. Ein Barometer zeigte nach Eintritt des Gleichgewichts den Enddruck an, woraus die adsorbierte Gasmenge folgte. Die Kurven zeigen einen Zusammenhang des Zündpunktes mit der relativen Porenfläche; die weniger erhitzten Koksproben, die weniger verdichtet sind, adsorbieren auch mehr Gas.

Im Zusammenhange mit den Veränderungen von spez. Gew. u. Härte läßt sich schließen, daß die Koksstruktur schon bei der Entstehungstemp. des Halbkokes im wesentlichen festgelegt wird, u. daß weitere Erhitzung besonders eine Verdichtung

durch Schwinden des Kokes bewirkt. — Das Verhältnis der Adsorption von CO₂ u. H ist nicht für alle Kokssorten gleich, vielmehr nehmen die stark CO₂ adsorbierenden Koke bei weitem nicht so viel H auf. Vf. schließen, daß das leichter diffundierende Gas (H) auch in dichteren Koks fast ebenso stark eindringen kann, als weniger in dichten, d. h. für das schwere CO₂ überwiegt bei Zechenkoks die Sorption, für den leicht diffundierenden H die Diffusion. Auch ist die Kurve für das Verhältnis H-Adsorption : Zündpunkt geradlinig, weil wirklich die Koksstruktur erfaßt wird, bei der CO₂-Adsorption überwiegt die Sorption, d. h. die Verdichtung des Gases auf der äußeren Oberfläche u. in den aufgeschlossenen Zellen. (Gas- u. Wasserfach 67. 241—43. 1924.)

BÖRNSTEIN.

Otto Pfeiffer, *Der Wassergehalt im Teer*. Der für den Verkauf unzulässig hohe Wassergehalt des Gasteeres findet sich besonders in den oberen Schichten des Teerbälterinhalts zugleich mit der Anhäufung niedriger sd. Öle u. „freien“ Kohlenstoffs. Vielleicht ist letzterer die Ursache für die emulsionsartige Bindung des W. (Gas- u. Wasserfach 67. 521—23. 1924. Magdeburg.)

BÖRNSTEIN.

Fr. Messinger, *Neuer Temperaturregler für gasbeheizte Feuerstätten*. Beschreibung des „Meta“-Gasreglers der Fa. LORENZ Apparatebau Berlin. (Wasser u. Gas 15. 29—35. 1924. Charlottenburg.)

PFLÜCKE.

L. Rodde, *Dickteer und Vorlagenpech*. Die Bildung von Dickteer u. Vorlagenpech, lästiger Nebenprod. des Gasbetriebes, wird verringert durch Einhaltung von 400° nicht überschreitenden Temp. in Retorten, Steigrohren u. Vorlagen; ihre Festsetzung in Steigrohr u. Vorlagen bekämpft man durch Erzeugung eines Nebels von NH₃-W. in denselben. Verwendet werden sie einstweilen am vorteilhaftesten durch Verbrennung in den Retorten oder unter den Kesseln. (Wasser u. Gas 15. 53—57. 1924. Augsburg.)

BÖRNSTEIN.

Karl Stumpf, *Das Paraffinöl als Waschmittel für die Benzolgewinnung aus dem Gase*. Bei Verwendung eines Paraffinöls vom Kp. 280—400°, D. 0,93 u. Stockpunkt —4° zur Benzolwäsche wurde 10,6% mehr Vorprod. gewonnen als mit Teeröl u. aus dem Vorprod. um 5% mehr Des illat; beide enthielten nur Spuren von sauren u. bas. Verb. u. fast keine verharzenden Stoffe. Das Öl verdickt sich nicht, setzt aber mit NH₃, H₂S u. W. feste Körper unbekannter Natur ab. (Gas- u. Wasserfach 67. 515—17. 1924. Karlsruhe.)

BÖRNSTEIN.

F. Frank, *Über Braunkohlenteere*. IV. F. Vollmer, *Beiträge zur Kenntnis der basischen Bestandteile des Braunkohlenteers*. (I.—III. vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 36. 141. 153. 163; C. 1923. II. 972. 1124. IV. 510.) Zur Gewinnung der Basen wurde der Teer mit Säuren behandelt u. die aus den sauren Lsgg. mittels Alkali in Freiheit gesetzten Basen fraktioniert dest. Die einzelnen Fraktionen wurden in die HgCl₂-Doppelsalze übergeführt u. durch mehrfache, fraktionierte Krystallisation zerlegt. Die Fraktion 160—170° lieferte die bereits von IHLDER (Ztschr. f. angew. Ch. 17. 524, 1670) gefundenen Basen: β - u. γ -Picolin, α,γ - u. α,β' -Lutidin u. das s. Kollidin. Aus der Fraktion 250—255° wurden nach Entfernung der Anilinbasen als Pikrate isoliert: Chinolin, Isochinolin, ein Monomethylchinolin, drei isomere Dimethylchinoline u. ein Trimethylchinolin. Die höheren Fraktionen lieferten wesentlich Chinolin, der Destillationsrückstand ein Monomethylchinolin, das ebenfalls als Pikrat erhalten wurde. Der verwendete Teer war ein Schwelteer der Riebeckischen Montanwerke. (Braunkohle 23. 505—10. 1924. Berlin, Techn. Hochschule, Inst. f. Braunkohlen- u. Mineralölforsch.)

BIELENBERG.

Wilh. Franckenstein, *Untersuchung und Aufarbeitung von Braunkohlenteeren*. Vf. berichtet über die Unters. von Braunkohlenteer, die sich erstreckt auf: 1. physikal. u. chem. Konstanten des Rohteers; 2. Zerstörung der Emulsionen, gegebenenfalls Filtration u. Entwässerung des Rohteers; 3. physikal. u. chem. Konstanten des gereinigten Teers; 4. Dest. in die einzelnen Bestandteile ent-

sprechend dem Großbetriebe einmal durch Vakuumdest., zweitens durch Dest. mit Wasserdampf. — Bei der Behebung der Emulsion mit NaHSO₄ nach dem Verf. der BAS wurde festgestellt, daß ein Teil der labileren KW-stoffe abgebaut wird. (Ztschr. f. angew. Ch. 37. 878—82. 1924. Bochum.) JUNG.

Georg Stadnikoff und Erwin Iwanowsky, *Die Koagulierung von Hydrotorf mit Gips und ihr Einfluß auf die Entwässerungsgeschwindigkeit und den Zustand der Trockenfelder.* (Vgl. Neftjanoe i slancevoe Chozjajstvo 5. 277; C. 1924. I. 2552). Die nach dem Abspritzverfahren aus dem Torfmoore gewonnene Hydromasse mit 95,5% W. wurde, mit Gipslg. koaguliert oder nicht, durch eine Schicht festen Torfes (aus 0,75 Meter Tiefe) filtriert. Auf 2125 g Hydromasse nahm man 375 cem Gipslg. Die Filtration der koagulierten Hydromasse erfolgt bedeutend schneller, vor allem aber wird die Durchlässigkeit des Torfes nicht aufgehoben, was bei Filtration der nichtkoagulierten Hydromasse, die die Poren des Torffilters verstopft, der Fall ist. Die vorhin zur Filtration der koagulierten Hydromasse benutzte Torfschicht läßt auch das W. aus der nichtkoagulierten Hydromasse leichter durch; der zur Filtration der nichtkoagulierten Masse verwendete Torf wird auch für die koagulierte schwer durchlässig. — In der Praxis bedeutet die Anwendung der Gipskoagulation eine ca. 10tägige Verkürzung der Trocknungszeit der Hydromasse. (Kolloid-Ztschr. 35. 174—78. 1924. Moskau, KARPOV-Inst.) BIKERMAN.

H. M. Mulany und E. R. Watson, *Aromatische Kohlenwasserstoffe im Birmapetroleum.* Die Kerosinfraktion von Birmapetroleum wurde fraktioniert dest. u. aus den Destillaten nach der Methode von ARMSTRONG (Journ. Chem. Soc. London 45. 148 [1884]) die aromat. KW-stoffe isoliert; analog wurde mit der Petroleumfraktion verfahren. Die einzelnen Fraktionen wurden nitiert, sulfoniert oder oxydiert; die durch diese Rkk. ermittelten Verbb. waren folgende: *Bzl.* im Petroleum u. der niedrigst sd. Kerosinfraktion. *Toluol* bildet mehr als 7% des Petroleums u. ist der am reichlichsten vorkommende aromat. KW-stoff. In den höheren Petroleum- u. den niedrigeren Kerosinfraktionen findet man alle 3 isomeren *Xylole*; *o*- u. *p*-*Xylol* bilden ca. 2% des Petroleums, *m*-*Xylol* ca. 1,1% des Kerosins. Der aromat. Hauptbestandteil des Kerosins ist *p*-*Cymol*, es beträgt 20% aller aromat. Verbb. u. ca. 2% des Kerosins. Die höheren Kerosinfraktionen (220—260°) bestehen hauptsächlich aus *β*-*Isoamyl-naphthalin*; 10% der aromat. Verbb. bestehen aus diesem KW-stoff, der 1% des Kerosins beträgt. *Mesitylen* u. *Cumol* wurden in den höheren Petroleum- u. den niederen Kerosinfraktionen in geringer Menge gleichfalls gefunden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 310—13. 1924. Cawnpore, Gov. Techn. Inst.) HABERLAND.

S. S. Nametkin, N. D. Zelinski und seine die Erforschung des kaukasischen Erdöls betreffenden Arbeiten. Anlässlich des 40jährigen Jubiläums der wissenschaftlichen Tätigkeit ZELINSKIS werden seine Arbeiten, namentlich die sich auf das Erdöl beziehenden (vgl. ZELINSKI, MAKSOROW u. BORISSOW, Neftjanoe i slancevoe Chozjajstvo 6. 274; C. 1924. II. 2566) gewürdigt. (Neftjanoe i slancevoe Chozjajstvo 7. 95—104. 1924.) BIKERMAN.

B. G. Tytschinin, *Erdöl als Grundstoff für die chemische Industrie.* Die komplizierte Zus. des Erdöls u. die Schwierigkeit, seine Bestandteile zu isolieren, macht es wenig geeignet für feinere chem. Industrie, die einheitlicher Stoffe bedarf. (Neftjanoe i slancevoe Chozjajstvo 7. 105—15. 1924. Moskau, KARPOV-Inst.) BIK.

T. A. Boyd, *Die Petroleumkrackverfahren und zukünftige Produktionsprobleme.* Sammelbericht über das Wesen u. die Ausführung des Krackverf. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 16. 1004—6. 1924. Dayton [Ohio.]) GRIMME.

A. Demtschenko und A. Woronow, *Über die Herstellung des medizinischen Vaselins aus dem technischen Vaseline und paraffinhaltigen Masut.* Das techn. Vaseline oder der Masut wird in Bzn. gel., mit Kohle (am besten bewährte sich die nach ZELINSKI aktivierte Holzkohle) geschüttelt, abgegossen u. fraktioniert. Das Verf. ist

billiger als die Filtration durch Kohle. Die Kohle kann auch durch *Tonerde* (aus Nord-Kaukasus) ersetzt werden, was das Prod. noch verbilligen wird. (Neftjanoe i slancevoe Chozjajstvo 7. 116—19. 1924. Grosnyi, „Grosnophth.“) BIKERMAN.

N. E. Funk, *Turbinenschmierung*. Bei der Schmierung von Turbinen wirkt das verwendete Öl als Schmiermittel, als einhüllende Fl. mit als Wärmeverteiler. Es muß unempfindlich sein gegen Hitze u. darf sich nicht mit Luft u. W. mischen. Außerdem soll es einheitlich sein. Die sich hieraus ableitenden Wrkgg. sind an Beispielen erläutert. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 16. 1080—84. 1924. Philadelphia [Pa.].) GRIMME.

L. F. Hawley, L. C. Fleck und C. A. Richards, *Die Beziehung zwischen der Haltbarkeit und chemischen Zusammensetzung von Holz*. Die Haltbarkeit von Holz beruht auf dem Gehalte gewisser Verbb., wie Gerbstoffe, Harze etc., welche gegenüber Pilzen, welche die Holzzerst. begünstigen, tox. wirken. Je höher also die Toxizität, desto höher die Haltbarkeit. Vf. stellen ihren Prüfungen mit Auszügen in k. u. h. W. gegenüber *Fomes annosus* an, welcher der widerstandsfähigste, holzzerstörende Pilz ist. Die Resultate der Verss. mit den verschiedensten Hölzern sind tabellarisch mitgeteilt. (Ind. and Engin. Chem. 16. 699—700. 1924. Madison [Wis.].) GRIMME.

W. H. Kobbé, *Neue Verwendung von Schwefel in der Technik*. Schwefel kann mit Vorteil zur Verbesserung von *Beton* u. *Sandstein*, zur *Imprägnierung* von *Fasermaterial* u. zur *Konservierung* von *Holz* verwendet werden. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1026—28. New York [N. Y.].) GRIMME.

Felice Garelli, *Nationales Preisausschreiben für einen Betriebsstoff mittels Alkohol*. Die Ergebnisse eines Preisausschreibens, Bzn. durch ein anderes Betriebsmittel zu ersetzen werden gebracht. Es handelt sich um Gemische von A. (40 bis 50%) mit Bzn., Bzl, Öl, Tetralin oder Naphthalin unter Zusatz von etwas Ä. zum Zwecke der guten Mischbarkeit. Die Verss. mit solchen Betriebsmitteln haben für alle Arten von Motoren gute Ergebnisse gezeitigt. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 6. 435—37. 1924.) GOTTFRIED.

G. Foth, *Das Verhältnis von Weingeist und Benzol im Motorspiritus*. Vf. betont, daß es zur Vermeidung von Mißverständnissen nötig ist, daß bei allen Beteiligten über eine Reihe naheverwandter Begriffe (wie Weingeist-Branntwein-Spiritus-Sprit) völlige Klarheit herrsche, daß bei den Angaben über das Mischungsverhältnis Einheitlichkeit obwalte, u. daß die Mischung der Bestandteile innig erfolgte. An einigen Beispielen werden die aufgestellten Anforderungen näher erläutert. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 47. 259—62. 1924.) RÜHLE.

Wulf, *Fuller-Kohlenstaubfeuerung und Staubtransport*. Die Erzeugung von Kohlenstaub mit der Fullermühle. Der Transport des Staubes durch die pneumat. Pumpe. Die Fuller-Staubfeuerung beim Kesselbetrieb u. den Brennapp. der Zementfabriken. (Zement 13. 434—37. 447—50. 489—90. 502—5. 1924. Hamburg.) WECKE.

F. Schulte, *Der Verbrennungsvorgang bei der Kohlenstaubfeuerung*. Bespricht die für Zündung u. Verbrennung der verschiedenen, für Kohlenstaubfeuerung verwandten, Brennstoffe in Betracht kommenden Verhh. u. die sich daraus ergebenden Gesichtspunkte, die für eine gute Feuerführung maßgebend sind. (Glückauf 60. 971—78. 1924. Essen.) BÖRNSTEIN.

Kurt Schaefer, *Ein automatischer Wasserbestimmungsapparat für die Untersuchung von Kohle, Teer und Öl*. Der App. (Abbildung im Original, Lieferant Dr. H. GÖCKEL, Berlin NW 6, Luisenstr. 21) ermöglicht die Verwendung verschiedener Auffanggefäße, so daß je nach Größe die Best. von Materialien mit kleinem oder größerem W.-Gehalt vorgenommen werden kann. (Chem.-Ztg. 48. 761. 1924.) Ju.

Kausch, *Die Behandlung von Kohlendestillationsgasen u. dgl. mittels Kohle.* Patentliteratur. (Wasser u. Gas 15. 19—23. 1924. Berlin.) PFLÜCKE.

H. Jentsch, *Über Selbstentzündung von Ölen und Brennstoffen.* Vf. prüfte die Temp. der Selbstentzündung verschiedener Schmier-, Heiz- u. Treiböle in einem elektr. geheizten Zündklotz, in dessen Bohrung O den Proben blasenweise zugeführt wurde. Zur Kennzeichnung der Selbstentzündlichkeit benutzt er den „Zündwert“, den er durch Division der Temperaturzahl der Zündung durch die Zahl der zu ihrer Herbeiführung erforderlichen O-Blasen pro Minute errechnet. Dieser Wert steht in keiner Beziehung zum Flammpunkt eines Öles, z. B. entzündet ein Bzl. vom Flammpunkt -10° sich erst bei 490° u. 115 Blasen (Zündwert 4,26), ein Heißdampfzylinderöl vom Flammpunkt 243° bereits bei 244° u. 64 Blasen (Zündwert 3,81). Die Kraft der, in engen u. geschlossenen Räumen bei einigen Ölen sehr heftigen, Explosion wird noch gesteigert, wenn das Öl die Gefäßwände in dünner Schicht bedeckt, also dem O eine bessere Einw. ermöglicht. Für bestimmte Temperaturgrenzen läßt sich ein oberer u. unterer Zündwert berechnen u. diese können als Grundlage von Vorschriften für die Beschaffung u. Verwendung von Brennstoffen u. Ölen dienen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 68. 1150—52. 1924. Wilhelmshaven.) BÖRN.

Metallbank und metallurgische Gesellschaft Akt.-Ges., Frankfurt a. M. *Teilweise Verbrennung von Gasen.* Beim Aufheizen von Gasen mittels einer in einen Gasstrom hineinbrennenden Heizflamme wird unterhalb des Gasstroms selbst ein Teil des Gases getrennt geführt u. dabei zur Verbrennung gebracht. Zur Durchführung dieses Verf. wird eine Einrichtung benutzt, bei der in eine Gasleitung ein rohrförmiger Hohlkörper eingesetzt ist, in den die Zuleitung für die Verbrennungsluft mündet. (D. R. P. 402415 Kl. 10a vom 24/5. 1923, ausg. 17/9. 1924.) OELKER.

Wilhelm Neu, Zweibrücken, *Wassergaserzeuger mit darüberliegendem, von den Warmblasegasen beheiztem Dampfkessel*, 1. dad. gek., daß der Verbrennungsraum der Warmblasegase unmittelbar über der Gaserzeugerfüllung liegt u. daß die Abgaseschaltvorrichtung hinter den Kesselzügen angeordnet ist. — Die Eigenwärme der Generatorgase geht nicht verloren; Betriebsstörungen durch zu starkes Erhitzen der Abgaseschaltvorr. werden vermieden u. die Eigenwärme des h. Wassergases u. des unzersetzten Dampfes beim Gasen von unten werden zur Dampferzeugung ausgenutzt. (D. R. P. 403553 Kl. 24e vom 18/10. 1919, ausg. 1/10. 1924.) OELKER.

Raymond Vidal, Seine, Frankreich, *Lösen von schweren Kohlenwasserstoffen.* Man setzt den Gemischen von schweren u. leichten KW-stoffen OH-Verbb. der aliph. oder hydroaromat. Reihe zu, wie Terpeneol, Cyclohexanole, Butylalkohole usw. Die Fl. dient als Motortreibmittel s. F. P. 26783 u. 26784, C. 1924. II. 2309. (F. P. 26785 vom 16/9. 1921, ausg. 15/3. 1924. Zus. zu F. P. 560909; C. 1924. I. 606.) FR.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

John Don und **L. G. Pringle**, *Die Adsorption von Hydroxyllion durch an der Sonne getrocknete Haut.* Die in den Tropen an der Sonne getrockneten Häute müssen vor der Verarbeitung zu Leder wieder aufgeweicht werden, ohne daß hierbei zu viel Hautsubstanz verloren geht. Das gelingt viel besser mit einer Lsg. von Na_2S als mit einer solchen von NaOH mit gleichem Gehalt an Hydroxyd. Anscheinend wird das Keratin durch H_2S etwas durchlässiger. — Eine Adsorption von S aus Na_2S findet durch Hautpulver nicht statt. (Kolloid-Ztschr. 35. 162—63. 1924. Glasgow.) LIESEGANG.

V. Casaburi, *Die Syntannine oder syntetischen Tannine bei der Sohlengerbung.* Vf. berichtet über die verschiedenen Gerbmethode u. über die Verwendung der Syntannine bei der Sohlengerbung. (Bollet. Industria delle Pelli 2. 161—67. 1924.) GOTTFRIED.

Fr. Kirchdorfer, Lederappreturen. Es werden 3 Arten von Appreturen unterschieden: die Schutzappretur, die verhindert, daß Glanz, Narbung u. Färbung beim Lagern verloren geht, die Fabrik- oder Werkstattappretur, sogenannte Dressing, die den Fertigwaren gegeben wird u. die für die Verbraucher bestimmte Leder- glasur oder -politur. Vorschriften für die einzelnen Appreturen, besonders solche mit u. ohne Schellack, mit Copal u. Casein. (Farben-Ztg. 29. 1944—46. 1997—99. 1924.) SÜVERN.

Lloyd Balderston, Chromleder für Riemen. Die möglichen Ursachen, warum manche schwere Chromleder sich in bezug auf Haltbarkeit u. geringe Streckung beim Gebrauch so gut wie Eichenriemen verhalten, andere Chromlederriemen völlig versagen, werden diskutiert. Eine Unters. von Chromleder, bei dem das Verhältnis von Cr_2O_3 : SO_3 in der Gerbbrühe von 0,75—1,10 variiert, zeigt daß die Basizität auf die Reißfestigkeit keinen Einfluß hat. Allerdings wurde diese Unters. nicht auf längere Zeit gelagertes Leder ausgedehnt. Der hohe Reibungskoeffizient mancher Chromleder gegen Stahl (stählerne Riemenscheiben), der wohl seine Ursache in den samtartigen Narben hat, wird als besonders wertvoll für die Erreichung großer Wirkungseffekte bei der Kraftübertragung hervorgehoben. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 521—27. 1924.) GERNGROSS.

E. Depasse, Neue Ergebnisse mit Gerbestrukturen. Bericht über prakt. Fabrikeinrichtungen. (Chimie et Industrie 1924. Mai-Sondernummer. 584—94.) GRIMME.

Di Hill und Merryman, Mitteilung über synthetische Gerbstoffe. Bericht über die synthet. Gerbstoffe im allgemeinen u. ihre Anwendung zur Gerbung von Oberleder, Riemenleder u. Sohlleder im besonderen. (Bollet. Industria delle Pelli 2. 129—34. 1924.) GRIMME.

St. Ljubowski, Lederfette und Lederöle. Bericht. (Seifensieder-Ztg. 51. 453 bis 454. 471—72. 487. 507—8. 525—26. 1924.) PFLÜCKE.

L. E. Stacy, Bestimmung von freier Schwefelsäure in vegetabilisch gegerbtem Leder. 1923—1924 Kommissionsbericht. Kritik der üblichen Procter-Searlschen Methode, welche vorhandenen freien oder organ. gebundenen S als freie H_2SO_4 anzeigt, u. deren Ergebnisse von der individuellen Art der Durchführung der Analyse weitgehend abhängig ist. Mitteilung u. Diskutierung der Resultate der kommissionsweisen Unters. über die von KOHN u. CREDE (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 18. 189; C. 1923. IV. 269) vorgeschlagene elektrometr. Titration der Auslaugeflüssigkeit von 4,9 g gemahlenem Leder mit 100 ccm W. mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. Die Vergleichsverss. ergeben, daß man mit diesem Verf. die freie, experimentell zugesetzte Säure wohl quantitativ bestimmen kann. Die Schwierigkeit ist aber die Standardisierung des pH , bis zu dem titriert werden soll u. die Festlegung der Minimal- pH -Zahl, bis zu der die Säure als harmlos zu bezeichnen ist, da der „natürliche pH “ der verwandten reinen Gerbbrühen u. somit der mit ihnen erhaltenen Leder variiert. So haben Protokatechu-Gerbstoffbrühen pH 4 bis 5, Pyrogallol-Gerbstoffbrühen pH 3,25 bis 3,75. Der pH 3 als „Neutralpunkt“ des einwandfreien Leders, der erwogen wurde, wird als zu tief im sauren Gebiet liegend, die ganze vorgeschlagene Methode als wichtig, aber als noch nicht fertig ausgebildet bezeichnet. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 506—20. 1924.) GERNGROSS.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Hermann Stadlinger, Neue Wege in der Leim- und Gelatineindustrie. Besprechung des von der A.-G. f. chem. Produkte vorm. H. SCHEIDEMANDEL, Berlin ausgearbeiteten „Gelatine und Leimperlen“-Verf., bei welchem die Brühen durch feine Öffnungen in ein gekühltes, fl. oder gasförmiges Medium eintreten u. sich in Gestalt perlenförmiger Rotationskörper absetzen. Außer Abkürzung u. Ermöglichung der Fabrikation in heißen Gegenden hat das Verf. den Vorteil, daß die Verpackung

u. Dosierung der nach ihm erzeugten Leimperlen leichter ist als die der Leimtafelu, u. daß die Quelldauer vor dem Gebrauch außerordentlich abgekürzt werden kann. (Farben-Ztg. 29. 1427. 1924; Kunststoffe 14. 97—98; Kolloid-Ztschr. 34. 349 bis 351. Berlin.)

GERNGROSS.

—, *Holzporenfüller und Holzkitte*. Verschiedene Vorschriften. (Farbe u. Lack 1924. 434.)

SÜVERN.

Felix Fritz, *Kitte und Klebmittel aus Linnoxyn*. Die Herst. von Tücher- u. Trommellinoxyn ist beschrieben. (Farben-Ztg. 29. 1961—62. 2011—13. 1924. Berlin.)

SÜVERN.

W. R. Atkin und G. W. Douglas, *Die Titrationskurve von Gelatine*. I. Teil. Es wurde eine durch Waschen mit schwach sauren W. gereinigte, nur 0,02% Asche enthaltende Gelatine, die p_H 4,87 zeigte u. in 1%iger Lsg. beim Stehen sich trübte u. ausflockte, verwendet u. die Titrationskurve von p_H 1 bis p_H 13 aufgezeichnet. Bei p_H 1,7, woselbst totale Neutralisationen der NH_2 -Gruppen erfolgt, ist 1 g Gelatine 8,74 ccm. $\frac{1}{10}$ -n. HCl äquivalent, d. h. ihr Äquivalentgewicht beträgt 1180, was sehr gut mit dem Befund von HITCHCOCK (Journ. Gen. Physiol. 4. 733; C. 1923. I. 100) übereinstimmt, der mit Leitfähigkeitstitration 1160 u. mit der H-Elektrode 1090 fand. Auf der bas. Seite der Titrationskurve, zwischen p_H 4,7 u. 7,7, welche die Neutralisation der freien Carboxylgruppen vorstellt, entspricht 1 g Gelatine 3,04 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, was ein Äquivalentgewicht für die freien COOH-Gruppen vom 3290 bedeutet. In einem Anhang wird die Beobachtung WILSONS (Ind. and Engin. Chem. 15. 71; C. 1923. IV. 70; Journ. Americ. Chem. Soc. 44. 2633; C. 1923. I. 457), daß ein 2. Quellungsminimum bei p_H 7,7 u. damit ein 2. isoelekt. Punkt existiere, kritisiert. Das Quellungsminimum ist nur vorgetäuscht durch die Wrkg. wachsender Mengen von Na-Phosphat, das bei steigendem Zusatz von NaOH zu dem von WILSON verwendeten Phosphatpuffer entsteht u. welches trotz wachsendem p_H einen Rückgang der Alkaliquellung hervorruft. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 528—41. 1924.)

GERNGROSS.

S. E. Sheppard und F. A. Elliott, *Ein Instrument zur Messung der Quellung von Gelatine auf fester Unterlage*. Die Vorr. besteht aus einem Wagebalken, dessen ein Ende mit einem Mikrometer verbunden ist, während auf dem anderen Ende ein Quarzfaden herabhängt, der mit einem Fuß auf die zu untersuchende Gelatineschicht, die sich in einem doppelwandigen mit W. von bestimmter Temp. durchflossenen Gefäß befindet, auftrifft. Durch Quellung der Gelatine wird das Gleichgewicht verschoben u. die Größe der Quellung kann mittels des Mikrometers bestimmt werden. (Journ. Franklin Inst. 198. 559. 1924. Eastman Kodak Comp.) HABERLAND.

F. L. de Beukelaer, J. R. Powell und E. F. Bahlmann, *Standardmethoden für die Bestimmung von Viscosität und Gallertfestigkeit von Leim*. Eingehende Beschreibung der von der amerikan. „National Association of Glue Manufacturers“, angenommenen Standardmethoden, -Gefäße u. -App. für obige Zwecke. 120 g 12%ig. Leimlsgg. werden durch Quellenlassen über Nacht des möglichst gut zerkleinerten Leimes mit der entsprechenden Menge dest. W. von 10—15° in einem Standardgefäß, das auch für die Gallertfestigkeitsbest. benutzt wird (dickwandige, weithalsige Flasche von 150 ccm Inhalt, 49 mm innerer, 66 mm äußerer Weite, 85 mm Höhe) u. allmähliches, höchstens 15' währendes Erwärmen auf 62° in einem Wasserbad von höchstens 70° bereitet. Während des Erhitzens wird die mit einem Gummistopfen verschlossene Flasche gedreht, um Mischung zu erreichen; starkes Schütteln vermindert die Viscosität. Die Lsg. wird in die Bloomschen Viscosimeterpipette (Figur im Original), einer einfache Glaspipette mit Trichter, deren Auslaufcapillare mit dem Finger verschlossen wird, eingefüllt. Die Pipette befindet sich in einem mit Heizdraht erwärmten Glasheizmantel, der statt Boden einen dreifach durchbohrten Gummistopfen hat, durch den außer dem Ausflußrohr der Pipette, ein Aus-

flußröhrchen für das Heizwasser u. ein Röhrchen für das Einblasen für Luft zwecks Bewegung des Wassers im Thermostaten gesteckt ist. Die Durchlaufzeit von ca. 100 ccm Lsg. zwischen 2 Marken wird bei 60,0° (0,1 geteiltes Thermometer) mit einer in $\frac{1}{5}$ " geteilten Stoppuhr gemessen u. in $\frac{1}{1000}$ -Gewichten, die nach einer Formel berechnet werden, ausgedrückt. Die Leimhandelssorten schwanken zwischen 30 u. 165 $\frac{1}{1000}$ -Gewichten. Die ausgieufene Lsg. wird zwecks Best. der Gallertfestigkeit mit dem Bloomschen Gelometer (Figur im Original) in dem oben beschriebenen Standardgefäß aufgefangen, auf ca. 45° an der Luft abkühlen gelassen u. 16—18 Stdn. im Thermostaten bei 10° aufbewahrt. Die Messung erfolgt durch Best. des nötigen Gewichtes, um einen zylindrischen Stempel von 12,7 mm Durchmesser 4 mm tief in die Gallerte zu drücken. Die Belastung beträgt innerhalb 5" 200 g u. wird automat. geregelt. Große Bedeutung hat für die Best. die Geschwindigkeit der Belastung, die Größe des Standardgefäßes, die Oberfläche der Gallerte, die schaumfrei, horizontal u. glatt sein muß. Rasches Abkühlen auf 10° bewirkt Erhöhung der Gallertfestigkeit. Die Vf. bestätigen die Vers. von DAVIS u. OAKS (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14. 706; C. 1922. I. 1201), demzufolge die Gallertfestigkeit bei p_{II} 8 ein Maximum u. dann Abfall mit fallendem p_{II} zeigt. (Ind. and Engin. Chem. 16. 310—15. 1924. Atlantic City [N. J.]) GERNGROSS.

H. Wislicenus und Rudolf Lorenz, *Über kolloidchemische Wertbestimmung der Klebstoffe*. (Vgl. F. LORENZ, Papierfabr. 21. 105, C. 1923. II. 1000.) Ablehnung der Einwände KIRCHHOFFS (Papierfabr. 21. 529; C. 1924. I. 1473) gegen die Leimprüfung durch Adsorptionsanalyse mit *Fasertonerde*. Es wird an stufenweise durch Erhitzung mit W. abgebauter Gelatine gezeigt, daß mit wachsendem Abbau die Adsorption an die Fasertonerde regelmäßig abnimmt. Die Adsorptionzahlen gehen parallel mit den Viscositätswerten, doch sind sie zuverlässiger, was an einem Fall nachgewiesen wird, in dem durch Trübung des Sols ein irreführender Anstieg der Viscositätskurve auftritt, während die „Adsorptionskurve“ in regelmäßigem Abstiege bleibt. Die Klebkraft hängt von der Kohäsion der Leimteilchen untereinander u. von ihrer Adhäsion an den zu verbindenden Flächen, also auch von der Beschaffenheit der letzteren ab. (Kolloid-Ztschr. 34. 201—8. 1924. Tharandt, Forstl. Hochschule.) GERNGROSS.

Donald K. Tressler, *Prüfung von flüssigem Leim*. Es wird empfohlen, ein Temperatur-Viscositätsdiagramm von 5—50° aufzunehmen u. den Gelatinierungspunkt ev. durch Extrapolieren zu bestimmen. Niedere Viscosität bei hohem Gelatinierungspunkt zeigt schlechte Qualität an. Zur Aschebest. ist die getrocknete Masse vorher mit Standard-Ca-Acetat zu versetzen, um Schmelzen zu verhindern. Hoher Cl-Gehalt weist auf das nicht erwünschte CaCl₂ u. MgCl₂ als hyroskop. Mittel hin, bester Fischleim sollte nicht mehr als 0,02% Cl enthalten. Trocknende Eigenschaften werden durch Aufblasen einer 0,2 cm dicken Schicht auf eine Glasplatte u. Vergleich der Trocknungszeit bei 25° u. 70% Luftfeuchtigkeit mit einem Standardleimmuster festgestellt. Der getrocknete Film muß fest, durchsichtig, glänzend sein. Bei Best. der Fugenfestigkeit — an Eichenholzklotzen vorgenommen — ist auf Lufttemp. u. Luftfeuchtigkeit genauestens Rücksicht zu nehmen, da z. B. ein sonst sehr guter aber hyroskop. Leim bei hoher Temp. u. Luftfeuchtigkeit viel schlechtere Festigkeitswerte als ein milderer nicht hyroskop. geben kann. Die Farbe ist nach Klärung mit Eialbumin im Levibondschen Tintometer zu ermitteln. Große Wichtigkeit ist auf die Stabilität zu legen. Starke Säuren u. alkal. Rk. bewirken allmählichen Abbau. Der flüssige Leim soll daher neutral gegen Lackmus, leicht sauer gegen Phenolphthalein sein. Eine Prüfung auf Freiheit von Einflüssen durch Mikroorganismen ist durch einmonatliche Aufbewahrung im Brutschrank bei 37,5° vorzunehmen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 943—45. 1924. Mellon Inst. of Ind. Res. Pittsburg [Pa.]) GERNGROSS.

W. J. Kelly, *Bestimmung der Verteilung von Leimteilchen*. Die Methode stellt eine Modifikation der von v. HAHN mitgeteilten (Chem.-Ztg. 47. 402: C. 1923. IV. 277) dar, beruhend auf Ersatz des geraden, engen Schenkels durch eine rechtwinklig gebogene Capillare. (Ind. and Engin. Chem. 16. 928—30. 1924. Akron [Ohio].) GRIMME.

XXIV. Photographie.

S. E. Sheppard, E. P. Wightman und A. P. H. Trivelli, *Studien über photographische Empfindlichkeit*. IV. *Wirksamkeit von Oxydationsmitteln auf die Empfindlichkeit und das latente Bild*. (III. vgl. Journ. Franklin Inst. 196. 653; C. 1924. II. 2726.) Durch CrO_3 wird das latente Bild mehr beeinflußt als die Empfindlichkeit. CrO_3 kann eine Platte nicht vollständig unempfindlich machen. Behandlung der Platte mit KJ erniedrigt die Empfindlichkeit beträchtlich. Wenn Behandlung mit CrO_3 vorhergegangen ist, ist der Effekt nicht größer, dagegen hat eine nachfolgende nochmalige Behandlung mit CrO_3 vollständiges Verschwinden der Empfindlichkeit zur Folge. Der 16000fache Betrag der Belichtungszeit, die bei der nicht behandelten Platte zur Erzeugung der ersten sichtbaren Schwärzung hinreicht, ergibt dann keine Spur eines Bildes. Vff. ziehen daraus den Schluß, daß im AgCl -Korn auf der Oberfläche und im Innern „Empfindlichkeitskeime“ existieren. Die oberflächlichen Keime sind durch CrO_3 angreifbar, die inneren werden durch KJ umgewandelt u. können durch nochmalige Behandlung mit CrO_3 zerstört werden. — Vff. beobachten mkr. die Entstehung von Flecken auf AgCl -Körnern bei Belichtung, welche wachsen u. schließlich verschmelzen. Bei Expositionen, die zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes nicht hinreichen, läßt sich durch ganz kurz dauernde Entwicklung die Emulsion färben, herrührend von amikroskop. Ag -Teilchen, die durch Hg-Verstärkung u. Mk. sichtbar gemacht werden können. Vff. stellen sich den primären Vorgang bei der Belichtung so vor, daß das Licht ein Elektron aus einem kolloidalen Ag -Keim in Freiheit setzt, dieses neutralisiert ein benachbartes Ag -Ion im AgBr -Gitter. Das freigewordene Br -Ion verliert dann ein Elektron an ein benachbartes Ag -Ion usw. Es ist auch möglich, daß das Br -Ion im AgBr -Gitter gewisse Wellenlängen absorbiert u. ein Elektron abgibt, welches ein benachbartes Ag -Ion entlädt. Vielleicht finden auch beide Effekte statt. — 1%ige CuSO_4 -Lsg. vermindert bei einer gewöhnlichen Platte die Empfindlichkeit, hat aber auf den Gradationswinkel keinen Einfluß. An Einschiebtplatten finden Vff. nach Behandlung mit CuSO_4 einen nach längeren Expositionen verschobenen Schwellenwert, vergrößertes γ u. gleichbleibendes Schwärzungsmaximum im Vergleich zu nicht behandelten Platten. CrO_3 u. KMnO_4 zeigen ähnliche Wrkg. — Die Wrkg. von CrO_3 auf das latente Bild studieren Vff. an belichteten Sensitometerstreifen. Der Gradationswinkel wird verkleinert, bei längerer Behandlung wird das latente Bild vollständig zerstört. (Journ. Franklin Inst. 198. 507—515. 1924. Eastman Kodak Co.) KELLERMANN.

J. I. Crabtree und G. E. Matthews, *Korrosion von „Monel“-Metall in photographischen Lösungen*. (Vgl. CRABTREE, HART u. MATTHEWS, Ind. and Engin. Chem. 16. 13; C. 1924. I. 2056.) Monelmetall wird durch saure Fixierlsgg. besonders bei höherer Temp. angegriffen. Die Auflsg. ist nicht selektiv für bestimmte Bestandteile der Legierung, sondern bewirkt ganz allgemein B. von Fraßstellen. Die Wrkg. wird unterstützt durch oberflächliche Ndd. von Metallsulfiden infolge B. von kolloidalem S aus der Lsg. oder durch elektrolyt. niedergeschlagenes Ag . Die Korrosion tritt am ersten an den Stellen an, welche der Luft zugänglich sind. (Ind. and Engin. Chem. 16. 671—75. 1924. Rochester [N. Y.]) GRIMME.