

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band I.

Nr. 24.

17. Juni.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

P. Walden, *Sir William Ramsay* †. Nachruf. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 1233—38.) BIKERMAN.

Jüptner, *Einige Betrachtungen über Reaktionskinetik*. Im Anschluß an die Bjerrumschen Anschauungen über den Energieinhalt von Gasmolekeln wird die Wärmetönung verschiedener Gasrkk. berechnet. Danach verläuft der Zerfall gasförmiger zwei- u. dreiatomiger Moll. in Atomen stets endotherm. An verschiedenen bimolekularen Gasrkk. wird indessen gezeigt, daß die Bjerrumsche Theorie die Tatsachen nur qualitativ wiedergibt u. noch einer Erweiterung bedarf. Die Geschwindigkeit der Umsetzung zwischen Gasen u. festen Körpern hängt nicht nur von der Zahl der Moll. in der Oberflächeneinheit der festen Phase u. ihrer Porosität, sondern auch von den Atomdistanzen ab. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 185 bis 191. Wien.) KRÜGER.

Nobuji Sasaki, *Über die Dissoziation mehratomiger Salze*. II. (I. vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 139. 387; C. 1924. II. 2630.) Rechner. wird gezeigt, daß Volumenzunahme stets zur Dissoziation von FeCl_3 u. zur Konzentrationszunahme von Fe^{+++} u. Cl^- führt. Die Konz. von FeCl_2 u. FeCl^+ nehmen bei genügend konz. Lsgg. auch zu, erreichen aber nacheinander ihr Maximum bei Zunahme des Vol. u. nehmen dann wieder ab. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 114—16. Kyoto, Univ.) JOSEPHY.

W. Ipatjew und W. Werchowski, *Die Auflösung des Zinks in Salzsäure unter hohen Drucken*. Die Aufslg. wurde in einem offenen Reagensglas vorgenommen, das sich in einer mit Maschinenöl unter Druck fast gefüllten Bombe befand; der Gang der Aufslg. wurde manomet. verfolgt. Der maximale Druck betrug 1125 at. Der Druck nahm mit H_2 -Entw. zu, sich einem Grenzwert nähernd, obwohl noch metall. Zn im Reagensglas blieb. Dies ist aber nicht durch die umgekehrte Rk. der Zn-Abscheidung durch komprimierten H_2 bedingt, vielmehr durch die Löslichkeit des H_2 im Maschinenöl, durch Kontraktion der Salzsäure bei Sättigung mit ZnCl_2 u. durch die Kompressibilität der Luft im toten Raum. Der letzte Faktor wurde geschätzt, indem man den Vers. mit verschieden großem toten Raum wiederholte, der vorletzte, indem man die Dichteänderung der HCl (D. 1,12) durch Zn-Aufslg. maß. Das ursprüngliche Vol. der Salzsäure nimmt anfangs zu (bis ca. 12 g Zn auf 100 cem HCl), dann ab; bei 18 g Zn in 100 cem HCl erreicht es den ursprünglichen Wert. — War statt Reagensglas ein Kupferröhrchen verwendet, so fand eine vollständige Aufslg. statt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1918. 1 bis 10.) BIKERMAN.

W. Ipatjew und A. Andrjuschtschenko, *Über die Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen unter hohem Druck*. Eine bestimmte Menge luftfreier Lsg. wird in einem geschmolzenen Glasröhrchen in eine Eisenbombe eingeführt, die Bombe mit komprimierter CO_2 gefüllt u. das Röhrchen durch Schütteln zerbrochen; man mißt die Druckabnahme in der Bombe. *Ni-Acetal*lsg. absorbiert mehr CO_2 als W.; die Differenz nimmt mit steigendem Druck (5—26 at) ab. Eine Abscheidung des NiCO_3 (vgl. IPATJEW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 45. 993; C. 1913. II. 1956) konnte nicht beobachtet werden; vielleicht wurde NiCO_3 während der Entleerung

des App. wieder in verdrängter Essigsäure gelöst. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 851—62.)

BIKERMAN.

Theodore W. Richards, *Durch chemische Affinität hervorgerufene innere Drucke*. (Vgl. Journ. Franklin Inst. 198. 1; Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1419; C. 1924. II. 1309. 2113.) Vf. versucht, die Differenz zwischen den durch die Affinität bewirkten sogenannten chem. Drucken u. den Kohäsionsdrucken in Elementen u. Verb. dadurch zu erklären, daß die chem. Affinität am stärksten auf die Teile in nächster Umgebung wirkt, u. sich somit nicht gleichmäßig wie die Kohäsion über die ganze Oberfläche verteilt. So wie die Verdampfungswärme für die Arbeit in Rechnung gesetzt wird, die nötig ist, um die unter dem Einfluß der Gleichgewichtsänderung des Druckes befindlichen Atome zu trennen, wird die Verbindungswärme in Rechnung gesetzt für die Arbeit, die durch die beträchtlichen chem. Drucke überwunden wird. Bei der Behandlung der inneren Drucke unterscheidet Vf. 3 Kategorien von Substanzen 1. Elemente mit einatomigen Molekeln. Hierbei treten nur Kohäsionsdrucke auf, (vgl. l. c.) u. ihr Zusammenhang mit der Verdampfungswärme wird rechner. gezeigt. Die Rechnung liefert zwar nicht die Werte, die aus der Kompressibilität folgen, sondern sie liefert nur die richtige Größenordnung. 2. Elemente mit mehratomigen Molekeln u. nichtpolare Verb. Das Br-Mol. wird als typ. Beispiel herausgegriffen. Der chem. Druck ist viel größer als der Kohäsionsdruck. Vf. erhebt keinen Anspruch auf größte Genauigkeit der Werte der inneren chem. Drucke, die z. B. für Br zu 78000 (2900), Cl 100000, J 57000 (13000), Ca 66000 Megabar (in Klammern die Werte der Kohäsionsdrucke) berechnet wurden. 3. Polare Verb. Die thermodynam. Behandlung wird speziell für KCl, die Rechnung wird an 9 Alkalihalogeniden durchgeführt. Die Drucke sind für Na-Salze größer, für Cs-Salze kleiner als für die entsprechenden K-Salze, für Jodide kleiner als für Bromide. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 731—42. Cambridge [Mass.], HARVARD Univ.)

JOSEPHY.

W. Herz und Alexander Wegner, *Notiz über relative innere Reibung*. Die relative innere Reibung (in bezug auf W.) kann mit wachsender Temp. sowohl fallen als auch steigen, während die absolute innere Reibung mit wachsender Temp. nur fallen kann. Bei Ameisensäure, A. u. Allylkohol wächst die relative innere Reibung anfangs mit steigender Temp., hat ein Maximum u. fällt wieder. Bei Methylalkohol ist der Gang steigend, bei Propyl-, Butyl- u. Amylalkohol fallend, so daß der A. ein Verbindungsglied zwischen den beiden regelmäßigen Gängen darstellt. Bei Essigsäure ist der Gang dauernd steigend, aber die Differenzen pro 20° werden dauernd kleiner, so daß vielleicht auch hier oberhalb von 100° eine Umkehr stattfindet. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 85—86. Breslau, Univ.) JOS.

D. B. Macleod, *Die Viscosität von binären Gemischen*. Vf. schlägt vor, bei Aufstellung einer Formel für die Viscosität eines binären Gemisches den „freien Raum“ zu berücksichtigen. Der „freie Raum“ eines Gemisches ist $x = x_1 v_1 + x_2 v_2 \pm C$, wenn x_1 u. x_2 die „freien Räume“ der Komponenten pro ccm, v_1 u. v_2 deren Volumprocente u. C die Volumänderung bei dem Mischen ist. Die Viscosität des Gemisches ist $\eta = \eta_1 m_1 x_1/x + \eta_2 m_2 x_2/x$, wenn η_1 , η_2 die Viscositäten u. m_1 , m_2 die Molprocente der Komponenten sind. Der „freie Raum“ kann aus der D. u. Viscosität der betreffenden Fl. bei zwei verschiedenen Temp. ermittelt werden. Diese Formel wird an folgenden Gemischen geprüft u. eine gute Übereinstimmung gefunden: Äthylacetat-Äthylbenzoat, Äthylbenzoat-Benzylbenzoat, Äthylacetat-Benzylbenzoat, Ä-Phenetol, Phenetol-Diphenyläther, Diäthyläther-Diphenyläther, CCl₄-Bzl., Methyljodid-CS₂, Phenol-Diphenylmethylamin, Anilin-Phenetol, Phenol-Chinolin, Phenol-Pyridin, Phenol-Aceton, Phenol-Bzl., Phenol-Anilin, Phenol-p-Toluidin, Phenol-Dimethylanilin, Phenol-Diphenylamin, o-Chlorphenol-Aceton. Fl., welche sich unter Volumkontraktion mischen, bilden bei einem bestimmten Mischungsverhältnis

ein Maximum der Viscosität. Das Gleiche ist bei jenen Fl. der Fall, welche mit einander eine Verb. bilden, da dadurch der „freie Raum“ verkleinert wird. Mischen sich Fl. unter Volumausdehnung, dann bilden sie ein Minimum der Viscosität. Die Lage der Maxima u. Minima ist von der Viscosität der reinen Komponenten, von dem Mischungsverhältnis u. der Temp. abhängig. Tritt beim Mischen keine Veränderung ein, dann ist die Viscosität des Gemisches eine annähernd lineare Funktion der Zus. (Trans. Faraday Soc. 20. 348—69. 1924. New Zealand.) BE.

H. von Euler und K. Rudberg, *Löslichkeitsmessungen an Ampholyten*. (Vgl. S. 194.) Während bei Best. der Löslichkeit von Tyrosin in NaCl- u. LiNO₃-Lsgg., sowie von Leucin in NaCl-Lsg. kein Anwachsen sondern eine Abnahme der Löslichkeit beobachtet wurde, konnte am *Glycylglycin* nachgewiesen werden, daß bei größerem Abstand der beiden elektr. Ladungen im Mol. die Löslichkeit in Neutralsalzlgg. zunimmt. So löst W. 1,446 g-Mol. Glycylglycin (18,5%), 0,1-n. NaCl dagegen 1,482 g-Mol. — Unterss. über den Einfluß aliph. Aminosäuren auf die Löslichkeit von *Methylorange* zeigten in Übereinstimmung mit BJERRUMS Theorie, daß die Löslichkeit von *Methylorange* durch *Glykokoll* beträchtlich zunimmt (¹/₃₀₀-n. Glykokolllg. löst bei 17,5° 32·10⁻⁵ g-Mol. *Methylorange*). — Verss. über den Löslichkeitseffekt verd. Säuren auf *d,l-Leucin* ergaben, daß W. 0,0771 g-Mol. *d,l-Leucin* löst (21%), 0,01-n. HCl dagegen 0,1004 g-Mol. (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 9. Nr. 18. 1—6.)

NITSCHÉ.

G. v. Hevesy, J. A. Christiansen und V. Berglund, *Die Löslichkeit der Doppelfluoride des Zirkons und Hafniums*. (Vgl. S. 2027.) Vff. bestimmen die Löslichkeit von (NH₄)₂ZrF₆, (NH₄)₂HfF₆; (NH₄)₃ZrF₇; (NH₄)₃HfF₇; K₂ZrF₆ u. K₂HfF₆ in W., NH₄F-Lsgg. u. wss. HF bei verschiedenen Temp. Für die K-Verbb. wurden zum Vergleich die Löslichkeiten der Hexafluoride der Si-Reihe zusammengestellt, diese steigen in der Richtung von Si zu Hf an; andererseits wächst die Löslichkeit mit wachsender HF-Konz. Bei den NH₄-Salzen sind die Hexaverbb. löslicher als die Heptaverbb., der Temperaturkoeffizient der Hexaverbb. ist größer als der der Heptaverbb. Hf-Salze sind löslicher als die entsprechenden Zr-Salze. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 69—74. Kopenhagen, Univ.)

JOSEPHY.

Giuseppe Bruni, *Feste Lösungen*. Zusammenfassende Literaturübersicht. (Vgl. z. B. S. 1934.) (Chem. Rev. 1. 346—75. Mailand.)

BECKER.

B. J. Havighurst, E. Mack, Jr. und F. C. Blake, *Feste Lösungen der Alkalihalogenide und Ammoniumhalogenide*. Es werden binäre Mischkristalle der Alkalihalogenide aus der Schmelze oder durch Kristallisation aus Lsg. hergestellt u. mittels Röntgenstrahlen ihre Gitterstruktur untersucht. Dabei ergab sich, daß die Gitterkonstante des Mischkristalls additiv aus den Gitterkonstanten der reinen Komponenten berechenbar ist, wenn diese nicht mehr als 5% voneinander verschieden sind. Weiter wurde gefunden, daß der Mischkristall wie ein einheitliches Gitter reflektiert, dessen reflektierende Wrkg. sich ebenfalls additiv zu der reflektierenden Wrkg. der einzelnen Komponenten verhält. Untersucht wurden folgende vollständig mischbare Systeme: *KBr-KCl*, *RbCl-KCl*, *KJ-NH₄J*, *NaCl-NaBr*, *NH₄Cl-NH₄Br*. Hier besitzen beide Komponenten das gleiche Gitter. Das Additivitätsgesetz ist streng erfüllt. Unvollständige Mischbarkeit bei gleicher Gitterstruktur der Komponenten zeigen folgende Systeme: *NH₄Cl-CsCl*, *NaCl-KCl*, *NaCl-KJ*, *KBr-KJ*. Hier bilden sich nur zu beiden Seiten des Systems Mischkristalle. In der Mitte treten beide Gitter als besondere Phasen nebeneinander auf. Das Additivitätsgesetz wird nicht befolgt. Unvollständige Mischbarkeit bei verschiedenen Gittertypen der Komponenten zeigen folgende Systeme: *KCl-NH₄Cl*, *KBr-NH₄Br*, *RbCl-NH₄Cl*, *NH₄J-NH₄Br*, *KCl-CsCl*, *RbCl-CsCl*. Hier kann man wieder von einer gewissen Additivität bei jenen Mischkristallreihen sprechen, deren eine Komponente das raumzentrierte NH₄Cl oder NH₄Br ist. Denn diese beiden Salze bilden eine bei Zimmer-

temp. instabile flächenzentrierte Modifikation, welche mit den übrigen Alkalihalogeniden in einem relativ weiten Intervall flächenzentrierte Mischkristalle bilden, deren Gitterkonstante das Additivitätsgesetz erfüllt. Die übrigen Systeme, deren Komponenten zwei verschiedene Gitter besitzen, bilden wieder nur zu beiden Seiten des Systems Mischkristalle, wobei diese das Gitter der in größerem Mengenverhältnis vorhandenen Verb. annehmen. In der Mitte dieser Systeme sind wieder beide Gitter nebeneinander vorhanden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 29—43. Columbus [Ohio].) BECKER.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

Frank C. Hoyt, *Die harmonische Analyse von Elektronenbahnen*. Mathematisch. (Physical Review [2] 25. 174—86. Univ. Chicago.) K. WOLF.

E. Rutherford, *Zerstörung von Atomkernen*. Krit. Besprechung der Arbeiten, welche Bezug auf die B. von Isotopen beim Atomzerfall nehmen, insbesondere der Arbeit von BLACKETT (S. 1677), wo gezeigt wird, daß durch Vereinigung des N-Kernes mit einem α -Teilchen ein neuer Kern mit der Ladung 8 entsteht. (Nature 115. 493—94. Cambridge.) BECKER.

A. Batschinski, *Die Molekularfelder und ihre Volumina*. Das Atomvol. ist nur im geringen Maße vom Kern u. Elektronen erfüllt, der größte Teil besteht nur aus elektr. Feldern. Ähnlich sind wohl auch Moll. gebaut, deren Voll. hauptsächlich von Zwischenräumen herrühren. In der gewöhnlichen chem. Sprache würde es heißen: das Mol.-Vol. ist keine Summe der At.-Voll., vielmehr die Summe der Voll. der Bindungen. Zerlegt man nun die Mol.-Voll. bei Kp., so findet man für die Bindung C-C u. H-C je 7,37 cem (Mittel der Werte für 19 aliph. KW-stoffe; die extremen Werte: 7,18 bzw. 7,45). Die Doppelbindungen zählen wie zwei einfache. Für die Bindungen des Benzolringes wird 51,2 gefunden (Mittel aus 11 KW-stoffen, die extremen Werte 49,8 u. 52,1), wobei für die Bindungen außerhalb des Ringes (z. B. zwischen C u. H in Bzl.) der für die aliph. Substanzen gültige Wert angenommen wird. Das Vol. C-Cl ist zu 25,2, C-Br zu 31,1, C-J zu 41,9 berechnet; die Differenz zwischen den beobachteten u. den berechneten Voll. beträgt nur in 9 Fällen aus 38 mehr als 2%. — In einer zweiten Arbeit sollen die Berechnungen für O- u. N-haltige Verb. durchgeführt werden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1918. 11—22. Moskau.) BIKERMAN.

Ludwig Ebert, *Über die Frage nach der genauen Größe der elektrischen Momente von Dipolmolekülen und die chemische Bedeutung der Orientierungspolarisation*. (Vgl. S. 344.) Den Vers. SMYTHS (S. 19), den Zusammenhang zwischen der Konst. u. dem Dipolmoment aufzufinden, hält Vf. für verfrüht, weil sowohl die Experimentaldaten wie auch die Ganssche Theorie nicht genau genug sind. Immerhin sieht man, daß das Dipolmoment von HCl größer als von HBr ist, das größer als von HJ ist. Der von der Dipolorientierung u. von der Atomverrückung herrührende Betrag der Molekulpolarisation, $P_0 + P_A$, ist in diesem Falle dem Dipolmoment symbat. Er zeigt auch bei anderen Halogenverb. dieselbe Reihenfolge; man dürfte schließen, daß die Deformierbarkeit der Atome in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$ ansteigt. Bei gleichbleibendem Halogen steigt $P_0 + P_A$ mit steigender Ordnungszahl der damit verbundenen Atome (z. B. $\text{CCl}_4 < \text{SiCl}_4 < \text{SnCl}_4$); gleichzeitig nimmt die Fähigkeit des Zentralatoms zur B. von Komplexverb. zu; dieser Zusammenhang ist nicht zufällig: wird das schwere Atom koordinativ gesätt., so fällt sein $P_0 + P_A$ wieder ($\text{SbCl}_5 < \text{SbCl}_3$). — Bei der Heranziehung der Assoziation zur Erklärung der Werte der Molekulpolarisation ist die Möglichkeit zu erwägen, daß die primär assoziierten Moll. sich zu Prodd. mit deformierten Atomen u. also ganz anderen Momenten umwandeln können. (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 430—40. Kopenhagen.) BIKERMAN.

J. F. Wood, *Über Röntgenstrahlenkrystallanalyse*. Kurze Besprechung der bekannten Gedankengänge bei der Best. der Raumgruppe. (Proc. Univ. Durham 7. 35—37. 1923—24.) BECKER.

G. R. Levi, *Die Untersuchung der krystallisierten Substanzen mit Röntgenstrahlen und die chemische Anwendung*. Allgemeine Übersicht. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 78—89. Mailand, Polytechnikum.) BECKER.

Mabel K. Slattery, *Die Krystallstruktur des metallischen Tellurs und Selen und des Strontium- und Bariumselenids*. Aufnahmen nach der Pulvermethode mit K-Mo-Strahlung ergaben für *Te* u. *Se* trigonale Symmetric. *Te*: $a = 4,44 \text{ \AA}$, $c/a = 1,33$, $D_{\text{ber.}} 6,225$. *Se*: $a = 4,34 \text{ \AA}$, $c/a = 1,14$, $D_{\text{ber.}} 4,84$. Beide Elementarparallelepiped umfassen 3 Atome. *SrSe* u. *BaSe* zeigen Steinsalzstruktur. *SrSe*: $a = 3,117$, $D_{\text{ber.}} 4,544 \text{ \AA}$. *BaSe*: $a = 3,308 \text{ \AA}$. *BaTe* u. *SrTe* konnten nicht rein u. luftbeständig erhalten werden. (Physical Review [2] 25. 333—37. Vassar Coll.) BECKER.

Linus Pauling, *Die Krystallstruktur von Ammoniumfluorferat, Fluoraluminat und Oxyfluormolybdat*. $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ u. $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$ werden nach dem Laue- u. dem Spektrometerverf. untersucht u. die Krystallstruktur bestimmt. Den kub. Elementarparallelepipeden liegt ein flächenzentriertes Gitter zu Grunde. Das Elementarparallelepiped enthält 4 Moll. Die Struktur ist die gleiche wie beim $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ u. $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, nur daß noch 4 NH_4 -Gruppen in das Elementarparallelepiped eingebaut werden, welche die Koordinaten $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(00\frac{1}{2})$, $(0\frac{1}{2}0)$, $(\frac{1}{2}00)$ besitzen. Die Kantenlängen der Elementarwürfel, Abstände Metall-F u. F-F sind:

	$a \text{ \AA}$	M-F \AA	F-F \AA
$(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$	9,10	1,9	5,3
$(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_3\text{F}_3$	9,10	1,9	5,3
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	8,40	1,66	5,08

Der Einbau der dritten NH_4 -Gruppe in das Raumgitter bedingt nur eine ganz geringe Erweiterung desselben. (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 2738—51. 1924. Calif., Inst. of Technology.) BECKER.

N. H. Kolkmeier, J. M. Byvoet und A. Karssen, *Die Krystallstruktur des Quecksilbersulfids*. II. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 33. 828—31. 1924. — C. 1925. I. 1384.) BECKER.

Kathleen Yardley, *Eine Röntgenstrahlenuntersuchung von Calciumformiat*. Spektrometernaufnahmen an $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ ergeben, daß dieses rhomb. bipyramidale krystallisiert u. 8 Moll. im Elementarparallelepiped besitzt. $a = 10,19$, $b = 13,41$, $c = 6,27 \text{ \AA}$. $D. 2,019$. Die Raumgruppe ist Q_4^6 . Die Moll. selbst sind unsymmetr. Näheres über die Atomanordnung kann nicht ausgesagt werden. (Mineral. Magazine 20. 296—98.) BECKER.

S. Dushman, H. N. Rowe, Jessie Ewald und C. A. Kidner, *Elektronenemission von Wolfram, Molybdän und Tantal*. Vff. untersuchen die Glühelktronenemission von *W*, *Mo* u. *Ta* in einer Röhre, welche das Metall als schleifenförmige Glühkathode enthält, u. deren Anode aus einem Ca-Beschlag der Röhrenwand besteht. Die Röhre war vor den Verss. längere Zeit erhitzt worden, um die letzten adsorbierten Gasreste zu entfernen. Nach Korrektur der erhaltenen Werte werden für die drei Metalle Gleichungen aufgestellt, welche die Thermoionenemission in Abhängigkeit von der Temp. diskutieren. Allgemein ist $J = AT^2e^{-b/T}$, wenn J die Stromstärke pro qcm des Thermoionenstroms, T die abs. Temp. u. A u. b für jedes Metall charakterist. Konstanten sind. A läßt sich aus der chem. Konstanten ableiten. Für *W* ist $\log A = 1,779$, $b = 52,600 \pm 250$; *Ta*: $\log A = 1,7 \pm 0,1$, $b = 47,800 \pm 500$; *Mo*: $\log A = 2,2$, $b = 50,000 \pm 500$. Am genauesten sind

die Werte für W , da hier die Temperaturskala gut bekannt ist. Verss. mit oberflächlich überzogenen Fäden zeigen, daß elektronegative Elemente wie O die Konstante A erhöhen, elektropositive Elemente wie Th u. Cs den Werte von A erniedrigen. (Physical Review [2] 25. 338—60. Gen. Electr. Co.)

BECKER.

A. Günther-Schulze, *Die Ablösearbeit der positiven Ionen*. Man erhält die Ablösearbeit φ_+ der positiven Ionen durch folgenden Kreisprozeß (vgl. SCHOTTKY u. ISSENDORF, Ztschr. f. Physik 26. 85. [1924]): Ein Elektron u. ein positives Ion werden vom Metall nacheinander abgelöst, d. h. in das angrenzende Vakuum überführt. Arbeit: $(\varphi_{e1} + \varphi_+)e$, worin φ_{e1} = Ablösearbeit der Elektronen. Im Vakuum werden beide vereinigt. Arbeit: $-V_i \cdot e$, wo V_i = Ionisierungsspannung. Das entstandene neutrale Atom wird wieder auf das Metall gebracht. Arbeit: $-W$, wo W = Sublimationswärme. Hiermit ist also der Ausgangszustand wieder hergestellt, demnach ist $e(\varphi_{e1} + \varphi_+ - V_i) - W = 0$. Die so berechneten Werte von φ_+ für $Li, Na, K, Cs, Ca, Mg, Zn, Cd, Hg, Pb, Cu, Ag$ sind in einer Tabelle zusammengestellt. Es zeigt sich, daß die Ablösearbeit der positiven Ionen von festen oder fl. Metallen zwei- bis dreimal so groß ist, wie die der Elektronen u. sich der Ionisierungsarbeit der Atome im Gaszustande nähert. Die Kenntnis dieser Ablösearbeiten ist bei der Aufstellung der Energiebilanz an der Kathode eines Metalllichtbogens erforderlich. (Ztschr. f. Physik 31. 507—8.)

K. WOLF.

A. Günther-Schulze, *Über die Vorgänge im Quecksilbervakuumlichtbogen*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. verbessert im Anschluß an neuere Forschungen einige seiner früheren Ergebnisse, (vgl. Ztschr. f. Physik 11. 74. 13. 378; C. 1923. I. 1104. 1302) u. stellt unter Berücksichtigung der Ablösearbeit der Kationen, sowie der Fehler der Sondenmessungen eine neue Energiebilanz für die Kathode des Hg -Lichtbogens auf. Es ergibt sich daraus, daß der Kathodenfall der Ionisierungsspannung nahe liegt, u. daß rund die Hälfte des Stromes an der Kathode durch Elektronen transportiert wird. — Auch an der Anode folgt aus der richtigen Deutung der seinerzeit gemessenen Anodentemp. unter Berücksichtigung der Ablösearbeit der Elektronen, daß Sondenmessungen um etwa 4 V zu große Werte ergeben hatten. Der Irrtum lag in der Nichtberücksichtigung der Neutralisierungsarbeit der Elektronen. (Ztschr. f. Physik 31. 509—13. Charlottenburg.)

K. WOLF.

K. T. Compton und Carl Eckardt, *Die Elektronendiffusion gegen ein elektrisches Feld im anomalen Niederspannungsbogen*. (Vgl. COMPTON, TURNER u. McCUBDY, S. 1275.) Die Verss. zeigen, daß Hg -Dampf als Verunreinigung beim Auftreten oszillierender anomaler Niederspannungsbögen in He , keine wesentliche Rolle spielt. Für nichtoszillierende Niederspannungsbögen mit ca. 6 Volt, war der Kathodenfall fast durchweg ca. 11,5 Volt, so daß ein Gegenfeld von ca. 5 Volt im größten Teil des Bogens auftrat. Die Elektronenkonz. variierte zwischen der Größenordnung 10^{13} pro cem gerade außerhalb der Kathode, bis ca. 10^{10} in der Nähe der Anode. Das Gegenfeld rührt her von der Differenz zwischen den Beweglichkeiten der Elektronen u. der positiven Ionen u. tritt deshalb für Ar am meisten hervor, da hierfür die freien Weglängen der Elektronen anormal lang sind. (Physical Review [2] 25. 139—46. Princeton, New Jersey.)

K. WOLF.

G. Hertz und R. K. Kloppers, *Die Anregungs- und Ionisierungsspannungen der Edelgase*. (Ztschr. f. Physik 31. 463—69. — C. 1925. I. 608.)

K. WOLF.

G. Hertz und J. C. Scharp de Visser, *Über die Anregung von Spektrallinien durch Elektronenstoß*. (Ztschr. f. Physik 31. 470—74. — C. 1925. I. 608.)

K. WOLF.

H. T. Pye, *Die optische Projektion der α -Strahlenspuren*. (Journ. Scient. Instruments 2. 199—200. — C. 1925. I. 1046.)

BECKER.

Arthur H. Compton und Alfred W. Simon, *Messungen von β -Strahlen, welche mit zerstreuten Röntgenstrahlen vermischt sind*. Vf. nehmen stereoskop. Photo-

graphien von β -Strahlenspuuren nach der Wilsonschen Nebelmethode auf. Die β -Strahlen werden durch filtrierte Röntgenstrahlen von 0,7—0,13 Å ausgelöst. Dabei werden lang- u. kurzspürige β -Strahlen beobachtet. Mit abnehmender Wellenlänge der primären Röntgenstrahlung steigt das Verhältnis der kurz- zu den langspürigen β -Strahlen von 0,1—72 an, während das Verhältnis der gestreuten zur absorbierten Röntgenstrahlenenergie von 0,27 auf 32 ansteigt. Daraus schließen die Vf., daß ein kurzspüriges β -Teilchen durch ein Quantum der gestreuten Strahlung, dagegen ein langspüriges β -Teilchen durch ein Quantum der absorbierten Strahlung ausgelöst wird. Die Reichweite der kurzspürigen Teilchen nimmt mit der 4. Potenz der Frequenz zu. Bei 0,13 Å beträgt sie maximal 2,4 cm bei 1 at Druck. Von 40 der bei sehr harter Primärstrahlung ausgelösten β -Teilchen wurden 13 zwischen 0 u. 30°, 16 zwischen 30 u. 60°, u. 11 zwischen 60 u. 90° zum einfallenden Strahl weggeschleudert. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den theoret. Voraussetzungen von COMPTON u. HUBBARD (Physical Review [2] 23. 439; C. 1924. II. 152) überein. (Physical Review [2] 25. 306—13. Univ. of Chicago.) BECKER.

B. F. J. Schonland, *Die Absorption von Kathodenstrahlen in Aluminium*. Die Unstimmigkeit in den Verss. von TERRILL (S. 1276) u. vom Vf. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 104. 235; C. 1924. I. 1147) ist durch die Versuchsanordnungen begründet, welche den durch die Al-Folien durchgelassenen Anteil der Kathodenstrahlen nur ungenau zu messen gestattet. (Nature 115. 497. Univ. of Cape Town.) BECKER.

Charles H. Thomas, *Weiche Röntgenstrahlen von Eisen*. Von einer Fe-Antikathode ausgehende sehr weiche Röntgenstrahlen fallen auf einen Pt-Halbzylinder, wo sie Photoelektronen auslösen. Wurde das Verhältnis der Stromstärken des photoelektr. Stromes u. des die Röntgenstrahlung anregenden Thermoionenstromes als Funktion der an der Röhre liegenden Spannung aufgetragen, dann ließen sich die Resonanz- u. Ionisationspotentiale feststellen. Es wurden 23 Resonanz- u. 9 Ionisationspotentiale festgestellt, darunter jene, welche den L_{I} , L_{II} u. M_{III} -Linien zugehören. (Physical Review [2] 25. 322—32. Princeton, Univ.) BECKER.

J. M. Cork, *Ein kurzwelliger X-Strahlenspektrograph und einige Wellenlängen der K-Serien*. Vf. beschreibt einen dem von RUTHERFORD u. ANDRADE für γ -Strahlen ähnlichen Spektrographen. Eine Tabelle bringt die hiermit ermittelten Wellenlängen der Emissionslinien der K-Serien ($K\alpha'$, $K\alpha$, $K\beta$ u. $K\gamma$) für Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ds, Er u. W. (Physical. Review [2] 25. 197—200. Univ. Michigan.) K. WOLF.

G. E. M. Jauncey, *Quantentheorie der unveränderten Spektrallinie beim Compton-effekt*. (Vgl. S. 1845.) Auf Grund einer Anzahl von Annahmen schließt der Vf., daß ein Elektron in seiner Bahn gewisse Lagen einnimmt, aus welchen es nicht herausgeschleudert werden kann. Dann ist die Wellenlängenänderung bei der Streuung von Röntgenstrahlen zu vernachlässigen. (Physical Review [2] 25. 314—21.) BECKER.

G. E. M. Jauncey, *Der Compton- und Duaneeffekt*. Kurze Wiedergabe der im vorst. Ref. entwickelten Theorie u. Anwendung auf die experimentellen Ergebnisse von COMPTON u. DUANE. (Nature 115. 456—57. St. Louis, Univ.) BECKER.

Robert S. Mulliken, *Der Isotopeneffekt in Bandenspektren*. I. (Vgl. Nature 113. 820; C. 1924. II. 1157.) Vf. entwickelt im Anschluß an LOOMIS u. KRATZER (Ztschr. f. Physik 3. 360; C. 1921. III. 701) eine Theorie des Isotopeneffekts in Bandenspektren zweiatomiger Moll. Es wird gezeigt, daß jeder Koeffizient in den Ausdrücken für Spektraltermine eines Bandenspektrums sich als unabhängig von der Masse mal einer Potenz eines Faktors $1/\mu$ darstellen läßt, wo $1/\mu = 1/M + 1/M'$ (M, M' = Masse der beiden Kerne). Die Frequenz ν irgend einer Linie wird als

Summe von 3 Beiträgen angesehen: $v = v^e + v^n + v^m$ (n = Schwingungs-, m = Rotationsquantenzahl). Aus Theorie u. Experiment folgt, daß v^e für korrespondierende Bandensysteme zweier oder mehrerer Isotopen ident. ist, so daß diese denselben Anfang haben. Dies führt zu der Definition des Anfangs eines Bandensystems: $v = v^e$; $v^n = v^m = 0$ u. der Definition des Anfangs einer Bande: $v = v^e + v^n$; $v^m = 0$. Für 2 Isotopen gilt angenähert: $v_2 = v_2^e + v_2^n + v_2^m = v_1^e + \rho v_1^n + \rho^2 v_1^m$, wo $\rho = (1/\mu_2)/(1/\mu_1)$. Die den verschiedenen Werten von v^n entsprechenden Banden bilden für jedes Isotope ein wesentlich ident. Modell in der Nähe des Anfangs. Zwei charakterist. Bandenmodelle für ein Isotopengemisch werden erörtert. Ähnliche Beziehungen gelten auch für die v^m -Terme (Rotationsisotopeneffekt). Eine explizite Gleichung für Bandenköpfe wird abgeleitet. — Die Anwendung des Isotopeneffekts auf die Unters. der Isotopie u. der Deutung der Bandenspektren ergibt folgendes. Die *elektron. Bandenspektren* bilden eine neue Methode für die Best. der Existenz von Isotopen. Ein Vorteil gegenüber der positiven Strahlenmethode besteht darin, daß charakterist. Bandenmodelle ohne weiteres die zu einem Element gehörenden Isotopen miteinander verknüpfen; ein Nachteil ist, daß der exakte Vergleich der Masse zwischen verschiedenen Elementen nicht so einfach ist. Der Schwingungsisotopeneffekt in elektron. Bandenspektren liefert das erste zuverlässige Kriterium für die Feststellung des Anfangs eines Bandensystems. Die starke Abhängigkeit des Isotopenkoeffizienten ($\rho - 1$) von der Masse M' des nichtisotop. oder zweiten Elements im Mol. liefert eine neue u. zuverlässige Methode zur Identifikation der Strahler in Bandenspektren. (Physical Review [2] 25. 119—38. HARVARD Univ.)

K. WOLF.

H. Nagaoka, Y. Sugiura und T. Mishima, *Spektroskopischer Nachweis von Isotopen*. Derselbe Inhalt wie Japan. Journ. of Physics 2. 167; C. 1924. II. 1890. (Scient. Papers Inst. of phys. and chem. Research. 2. 1—112. 1924.) BECKER.

Erich Schmidt, *Über ein Absorptionsspektrum des Luftsauerstoffs im äußersten Ultraviolett*. Vf. untersuchte die Entstehungsweise der im Spektrum der Hg-Lampe auftretenden O_2 -Banden im Bereich 1840 bis 2000 Å. Mit verschiedenen Methoden wird nachgewiesen, daß diese von STEUBING als Fluoreszenz der die Lampe umgebenden Luft gedeuteten O_2 -Banden als Absorptionsbanden des Luftsauerstoffs aufzufassen sind, die einem von der Hg-Lampe emittierten kontinuierlichen Spektrum überlagert sind. Eine einfache Anordnung eines Quarzspektrographen für Füllung mit Gasen wird beschrieben, die Aufnahmen bis etwa herab zu 1840 Å ohne Störung durch Absorption des Luftsauerstoffs gestattet. CO_2 erwies sich für 1840—2000 Å als durchsichtig. — Beim Funken entsteht in der Luft durch elektr. Erregung in obigem Wellenlängenbereich ein O_2 -Spektrum, das weit linienreicher als das Absorptionsspektrum ist u. als kontinuierlich erscheint. Die Banden, deren Auftreten im Luftfunken zwischen Metallelektroden bekannt ist, treten weit intensiver im Luftbogen zwischen Metallelektroden auf. Die Abschattierung der Banden nach langen Wellen wird gedeutet durch einen Absorptionsvorgang, bei dem der angeregte Molekülzustand größeres Trägheitsmoment hat als der Normalzustand. Vf. zeigt, daß das normale Mol. O_2 u. nicht das durch ultraviolette Bestrahlung entstandene Mol. O_3 Träger der Banden ist. — In Widerspruch zum Beerschen Gesetz ist für die absorbierende Wrkg. nicht das Prod. O_2 -Druck mal Schichtdicke maßgebend. Reiner O_2 bewirkt vielmehr eine weit intensivere kontinuierliche Absorption als der mit CO_2 oder N_2 vermischte O_2 . (Ztschr. f. Physik 31. 475—87. Göttingen, Univ.)

K. WOLF.

Chr. Füchtbauer, F. Waibel und E. Holm, *Nachtrag zu der Arbeit: Über eine Absorptionslinie des Jodatoms*. (Vgl. S. 613.) Vf. haben noch mittels einer Entladungsröhre mit Quarzfenster festgestellt, daß die von ihnen gefundene Ab-

sorptionslinie des *J*-Atoms genau mit der besonders starken Emissionslinie zusammenfällt, die OLDENBERG (Ztschr. f. Physik 18. 1; C. 1924. I. 857) aufgefunden hat. Es ergibt sich als Wellenlänge der Jodlinie 2062,25 Å auf Vakuum reduziert. (Ztschr. f. Physik 31. 523. Rostock.) K. WOLF.

H. Buisson und C. Jausseran, *Über die spontane Umkehrung der Linien des Ne-Spektrums*. Es zeigt sich, daß die Linie 6402 sich für die Umkehrung am besten eignet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 505—7.) K. WOLF.

P. Jordan, *Bemerkungen zu der Arbeit von K. W. Meißner: Absorption im angeregten Neon*. Vf. zeigt, daß die Ergebnisse von MEISSNER (S. 1385) über die verschiedenen Lebensdauern der $1s$ -Zustände beim Ne verständlich werden, wenn man die Quantenzahlen des Grundzustandes in passender Weise bestimmt. Zur theoret. Best. dieser Quantenzahlen reicht der Landé-Heisenbergsche Verzweigungssatz nicht aus; man erhält jedoch das richtige Ergebnis unter Bezugnahme auf die Theorie des period. Systems. Die maximalen Besetzungszahlen der 4 innersten Elektronenschalen der Atome sind nach STONER (S. 10) 2, 2, 2, 4. Soll das Leuchtelektron in einer Bahn der Hauptquantenzahl 2, also in den *L*-Schalen gebunden werden, so ist aus den Rumpfmolekülen sofort abzulesen, daß hierfür nur eine *p*-Bahn in Frage kommt. Spektroskop. ist der Grundzustand des Ne bisher unzugänglich geblieben. HERTZ bestimmte ihn durch Elektronenstoß zu etwa 174 000 cm (21,5 V). Die Hertzschenschen Unterss. ergeben ferner, daß zwischen dem Grundterm u. den $1s$ -Termen keine weiteren Terme liegen. Damit u. mit der Feststellung, daß der Grundterm ein *p*-Term der inneren Quantenzahl $\frac{1}{2}$ ist, wird unmittelbar die Deutung der Meissnerschen Befunde gegeben. $1s_3$, $1s_5$ müssen metastabil sein, $1s_4$, $1s_6$ dagegen nicht. Der experimentelle Befund entspricht dem vollkommen; er beweist, daß auch für den Grundterm des Ne, trotz seiner von der gewöhnlichen abweichenden Struktur, die Auswahlregeln in Kraft bleiben. (Ztschr. f. Physik 31. 877—81. Göttingen.) K. WOLF.

I. S. Bowen und R. A. Millikan, *Die Serienspektren der angeregten Atome von Phosphor (Pv), Schwefel (Svi) und Chlor (Clvii)*. Anschließend an eine frühere Arbeit (S. 14) bestimmen Vf. die Serien von Pv, Svi u. Clvii, sodaß nun die Frequenzen sämtlicher angeregten Elemente von Na bis Cl bekannt sind. Es zeigt sich nun, daß die Gesetze der Röntgendubletten im opt. Gebiet Gültigkeit haben, denn der Ausdruck $\sqrt{\nu/R}$ ist für die angeregten Atome eine lineare Funktion der Ordnungszahl (Moseleysches Gesetz). Für die $3s$ -, $3p$ -, $3d$ -, $4s$ -, $4p$ -, $4d$ - u. $3f$ -Terme der Elemente von Na-Cl wird die Rechnung durchgeführt. Es ergeben sich für sämtliche Terme eine Schar paralleler Geraden. Das vergleichende Zahlenmaterial ist ausführlich angegeben. (Physical Review [2] 25. 295—305.) BECKER.

I. S. Bowen und R. A. Millikan, *Serianspektren von Zwei-Valenzelektronensystemen und von Drei-Valenzelektronensystemen*. Bei den Systemen Mg I, Al II, Si III, P IV, S V und Al I, Si II, P III, S IV, macht sich dieselbe Regelmäßigkeit bemerkbar wie beim System Na I bis Cl VI (vgl. vorst. Ref.). Die zugehörigen Termwerte sind in Tabellen angeführt. (Nature 115. 422—23. Pasadena, Inst. of Techn.) BECKER.

L. A. Ramdas, *Das vom Kalium während seiner spontanen Verbindung mit Chlor ausgestrahlte Spektrum*. Das Spektrum von K-Dampf in einer Cl_2 -Atmosphäre zeigt eine breite Bande im Rot von 7200 bis 6150 Å. u. eine Anzahl von Bogenlinien von beträchtlicher Stärke. Besonders verstärkt erscheinen die Linien 4466, 4388, 4307, 4220 u. 4115 Å. In Abwesenheit eines äußeren elektr. Feldes muß die Elektronenaffinität des Cl-Atoms zusammen mit der durch die chem. Rk. erreichte hohe Temp. des K-Atoms für die Anregung dieser Linien verantwortlich gemacht werden. (Nature 115. 533—39. Kalkutta.) BECKER.

A. L. Narayan und K. Rangadhama Rao, *Über die Resonanzstrahlung von Thalliumdampf*. Wird Tl-Dampf mit der Wellenlänge 5350 ($1\pi_1 - 1\sigma$) bestrahlt, dann emittiert er keine Fluoreszenzstrahlung. Dagegen wird bei primärer Bestrahlung mit 3775 ($1\pi_2 - 1\sigma$) sowohl 5350 als auch 3775 als Fluoreszenzstrahlung ausgesandt. Vf. schließen daraus, daß $1\pi_2$ der Normalzustand des Tl-Atoms ist. (Nature 115. 534. Vizianagram.) BECKER.

Kanakendu Majumder und Naline Kanta Swe, *Das Absorptionsspektrum des Aluminiums*. Das Absorptionsspektrum von Al tritt unterhalb von 1500° nicht auf. Erst oberhalb von 1650° erscheint es mit Entwicklung der höheren Serrieglieder. Zahlen sind nicht angegeben. (Nature 115. 459. Allahabad, Univ.) BE.

Mitsuharu Fukuda, *Das Quecksilberspektrum unter Entladungen von hoher Stromstärke*. Vf. nimmt das Spektrum eines Hg-Bogens mit 5,3 Ampère/qcm auf u. ordnet die Linien den einzelnen Serien zu. Linien, welche im gewöhnlichen Bogen schwach oder gar nicht auftraten, waren unter diesen Bedingungen stark sichtbar, diesgleichen 40 „verbotene“ Linien, von denen 26 neu beobachtet wurden. Es wurde festgestellt, daß zur Anregung der „verbotenen“ Linien ein Mindestwert der Stromstärke nötig ist, welcher von Linie zu Linie sich ändert. Das Zahlenmaterial ist ausführlich angegeben. (Japan. Journ. of Physics 3. 139—53. Scient. Papers Inst. of phys. and chem. Research. 2. 169—83. 1924. Institut of Chem. and Physic. Research.) BECKER.

R. W. Wood, *Die Struktur der Quecksilberlinie 2536*. Mittels eines wassergekühlten Quarzquecksilberbogens konnte unter Verwendung einer gekreuzten Lummer-Gehrke-Platte die Feinstruktur der 2536 Hg-Linie erhalten werden. Sie besteht aus fünf gleich starken Komponenten. Beim Durchgang des Lichtes durch eine mit Hg-Dampf gefüllte Absorptionszelle tritt bei Zimmertemp. eine Verdopplung der Interferenzlinien durch Umkehrung ein. (Nature 115. 461. Baltimore, Univ.) BE.

E. L. Nichols, *Die sichtbare Strahlung von Nioboxyd*. Das in einer Wasserstoffflamme erhitzte Nb_2O_5 sendet unterhalb 1000° zwei verschiedene Arten von sichtbarer Strahlung aus. In oxydierender Flamme emittiert es ein selektives Bandenspektrum, welches die Temperaturstrahlung überlagert. Dagegen strahlt es in reduzierender Flamme wie ein schwarzer Körper sowohl was spektrale Verteilung als auch Intensität anbetrifft. Diese letzte Erscheinung soll durch B. eines schwarzen Suboxyds Nb_2O_4 hervorgerufen sein. Dieses wird sofort zum normalen Oxyd zurückgebildet, wenn man es in die oxydierende Flamme bringt. Ähnliche schwarz strahlende Suboxyde sollen TiO_2 , Ta_2O_5 in der reduzierenden Flamme bilden. (Physical Review [2.] 25. 376—85. Cornell, Univ.) BECKER.

Jean Lecomte, *Über infrarote Absorptionsspektren von Alkoholen*. Vf. hat zwischen den Wellenlängen 2,75 u. 8 μ die Absorptionsspektren einer Anzahl ein- u. mehrwertiger Alkohole bestimmt. Die Versuchsanordnung war die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 178. 1530; C. 1924. II. 1056) beschriebene unter Ersatz des Steinsalzprismas durch ein solches aus Flußspat. Die einwertigen Alkohole zeigen zwei Zonen starker Dunkelheit, ungefähr von 3 bis 3,5 μ u. von 6,85 bis 8 μ , dazwischen liegt ein Gebiet schwacher Absorption, mit Ausnahme eines besonders bei den höheren Homologen auftretenden sehr starken Absorptionsgebietes zwischen 5,8 u. 6,15 μ . Bei den mehrwertigen Alkoholen macht sich die Ggw. mehrerer OH-Gruppen nicht bemerkbar, u. die verschiedenen Arten alkoh. Funktion kommen in den Spektren nicht immer gleichzeitig zum Ausdruck. — Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt; die mit * bezeichneten Banden sind weniger gut festgelegt.

Methylalkohol	3,08	3,50	4,65	4,95		6,12	6,98	7,20	
Athylalkohol	3,05	3,48	4,38		5,36	5,96*	7,10	7,34	
Propylalkohol	3,02	3,42	4,58	4,95	5,25	6,12	6,89	7,38*	
i-Propylalkohol	3,03	3,43	4,7*		5,33	6,12	6,88	7,36	7,80
Butylalkohol	3,05	3,49		5,00		6,20	6,92	7,36	
i-Butylalkohol	3,03	3,48	4,40	4,93		6,12	6,88	7,34	
Butanol-2	3,02	3,44	4,20		5,36	5,92	6,88	7,34	7,67
tert-Butylalkohol	2,99	3,42	4,25	4,80	5,53	6,07	6,85	7,37	8,00
i-Amylalkohol	3,03	3,46		4,95		6,1*	6,87	7,34	
tert-Amylalkohol	2,99	3,41		4,85		6,12	6,90	7,38	7,93
Hexylalkohol	3,04	3,43		4,85*		6,13	6,89	7,33	
Heptylalkohol	3,04	3,48		5,00		5,90	6,89	7,36	
n-Octylalkohol	3,04	3,48				5,90	6,90	7,36	
sek-Octylalkohol	3,02	3,48			5,38	5,88	6,88	7,34	7,67
Nonylalkohol	3,02	3,46	4,40*	5,01		5,90	6,88	7,34	
Decylalkohol	3,06	3,48				5,90	6,88	7,31	
Undecylalkohol	3,00	3,44			5,58	6,12	6,93	7,38	
Duodecylalkohol	3,05	3,48					6,90	7,38	
(CH ₃) ₂ CH · CH ₂ · CH(OH) · C ·									
(CH ₃) ₂ (OH)	3,01	3,44		4,75		6,15	6,90	7,36	7,87
C ₈ H ₁₇ · CH(OH) · C(CH ₃) ₂ (OH)	2,98	3,44		4,75	4,94	5,90	6,90	7,36	7,85
C ₈ H ₁₇ · CH(OH) · C(CH ₃)(C ₂ H ₅)(OH)	3,00	3,44				5,94	6,90	7,36	7,87
C ₈ H ₁₇ · CH(OH) · C(CH ₃)(C ₂ H ₅)(OH)	2,98	3,46	4,45	4,75		5,94	6,92	7,34	7,86
CH ₃ · CH(OH) · CH(OH) · CH ₃ (OH)	3,08	3,42		4,77		6,10	7,08	7,34	7,75
C ₄ H ₉ · CH(OH) · CH(OH) · CH ₃ (OH)	3,08	3,42		4,85*		6,15	6,92	7,07	7,75
C ₄ H ₉ · CH(OH) · CH(OH) · CH ₂ (OH)	3,08	3,42		4,83		6,13	6,90	7,22	7,72
C ₄ H ₉ · CH(OH) · CH(OH) · CH ₂ (OH)	3,08	3,44				5,87	6,93	7,34	7,72

CH₂OH weist noch eine Bande bei 3,38 μ , Butanol-2 eine solche bei 5,66 μ auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 825—27.) LINDENBAUM.

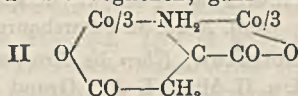
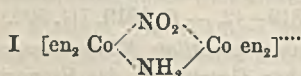
J. Plotnikow, *Über die Existenzmöglichkeit periodischer photochemischer Reaktionen.* (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 819—42. — C. 1919. III. 999.) BKM.

J. Plotnikow, *Über die Bromanlagerung an ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Licht.* I. u. II. Mitt. I. Auf Grund des Beerschen Gesetzes u. der Proportionalität zwischen der absorbierten Licht- u. der umgesetzten Substanzmenge leitet Vf. Gleichungen ab für die photochem. Reaktionsgeschwindigkeit für den Fall einer photochem. empfindlichen Komponente, einer empfindlichen u. einer unempfindlichen, u. zweier empfindlichen Komponenten; für Gefäße verschiedener Form, mit durchsichtigen u. spiegelnden Wänden. — II. Es wird eine Formelreihe für die Ausbeuten photochem. Gleichgewichtsrkk. gegeben u. Rk. zwischen Brom u. α -Phenylzimsäurenitril geschildert, die schon in Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 19. 1 (C. 1919. III. 998) beschrieben wurde. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 1083—114. 1563—94.) BIKERMAN.

G. Pokrowski, *Über die Absorption des Lichtes in optisch inhomogenen Medien.* II. (I. vgl. S. 1949.) Vf. untersuchte in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten den Fall, daß das Beersche Gesetz für dünne opt. inhomogene Schichten beim senkrechten Einfall von Licht nicht mehr gültig ist. Für die Lichtabsorption in einem opt. inhomogenen Körper ist nicht die Länge des Weges, den das Licht in einem solchen Körper durchläuft, sondern nur die Zahl der Elemente, welche dieses Licht auf seinem Wege trifft, von Bedeutung. Vf. gelangt zu nachstehenden Schlußfolgerungen: Das Licht, welches einen opt. inhomogenen Körper passierte, besteht aus zwei Teilen: aus dem Lichte, das unverändert durch die Lücken gegangen war, u. aus dem, das sich durch die absorbierenden u. streuenden Elemente des Körpers fortpflanzt. Demnach wird die Intensität des durchgegangenen Lichtes eine Summe der Intensitäten dieser beiden Teile sein. Vf. leitet Formeln ab, die die Abhängigkeit zwischen der Intensität des durchgegangenen Lichtes, der Schichtdicke u. der

Konz. der lichtabsorbierenden Elemente ausdrücken. Die experimentelle Bestätigung dieser Formeln ergab sich bei der Unters. opt. inhomogener Fl. bzw. Emulsionen. Die zu untersuchende Fl. wurde dabei in planparallele Gefäße von verschiedener Dicke gegossen. Vf. erhielt die am meisten charakterist. Zahlen mit wasserverd. Kuhmilch. Hierbei wird die Schwächung des durchdringenden Lichtes hauptsächlich durch Lichtstreuung bedingt. Der entgegengesetzte Grenzfall besteht im Falle von mit W. verd. Tusche. Hier ist die Lichtstreuung sehr klein u. die Absorption groß. Ferner wurde Eigelb in W. gel. untersucht. Tabellen u. Kurven ergänzen den Text. (Ztschr. f. Physik 31. 514—22. Moskau.) K. WOLF.

J. Lifschitz, *Untersuchungen über Rotationsdispersion*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 105. 27; C. 1923. III. 473.) Die anomale Rotationsdispersion in der Nähe einer Absorptionsbande (Cottoneffekt) ist eine allgemeine Regel, wenn die Lichtabsorption u. die Drehung von demselben Radikal im Mol. herrühren. Für die Fälle, wo dies nicht zutrifft, folgert Vf. aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial: 1. Bei homöopolarer Bindung einer opt.-aktiven an eine absorbierende Gruppe wird der Absorptionsbande der letzteren ein Cottoneffekt aufgeprägt. 2. Bei heteropolarer Bindung ist kein Effekt zu erwarten; auch in festen Salzen, die ja aus einzelnen Ionen bestehen, dürfte keine Beeinflussung der opt.-aktiven Ionen durch gefärbte stattfinden. 3. Koordiniert man in einem farbigen, an sich nicht spaltbaren Metallkomplex dem Metall farblose, aktive Moll., die nur durch Nebervalenz gebunden sind, so beobachtet man keinen Cottoneffekt; hierin liegt ein wichtiger Unterschied der nicht-ionogenen Nebervalenz gegen die nicht-ionogene Hauptvalenz. Den von WERNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 3674; C. 1914. I. 16) gegebenen Beweis der Gleichwertigkeit der beiden Valenzarten findet Vf. auch logisch nicht bindend: die Spiegelgleichheit der beiden Co en_2 genügt, um die Existenz einer inaktiven (inner kompensierten) Form der Verb. I zu ermöglichen, ganz unabhängig



von der Beschaffenheit des Verbindungsstückes (Analogie mit α, α' -Dioxyglutarsäure). 4. Wird ein farbiges Metallatom innerkomplex an ein farbloses aktives Säuremol. gebunden (Beispiel: Ni-Alanin), so tritt ein Cottoneffekt dann auf, wenn der Nebervalenzring das as. Kohlenstoffatom enthält. — Manche innerkomplexe Kupfersalze bilden eine Ausnahme von diesen Regeln; das Auftreten des Cottoneffektes in Kupfersalzen, die nach den Regeln ihn nicht aufweisen sollten, beruht aber darauf, daß diese Salze (z. B. aus Kupferhydroxyd u. d-Oxymethylenampher) an sich spaltbar sind. — Über das Verh. der Kobalt-Alaninkomplexe siehe S. 479. Mit *l-Asparaginsäure* bildet $\text{Co}(\text{OH})_2$ einen permanganatfarbenen Lack, worin Vf. ein doppelkomplexes Salz II vermutet, weil das aus II durch Alkali gewonnene einfach komplexe Salz eine andere Drehung u. andere Rotationsdispersion zeigt. (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 485—99. Groningen, Univ.) BIKERMAN.

Evan Matthew Richards und Thomas Martin Lowry, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen*. XIV. *Einfache Dispersion in 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure*. (XIII. vgl. S. 1682.) Die Messungen wurden mit der *d*- u. *l*-Form der 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \\ \diagup \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$ ausgeführt. Die beobachteten Werte werden mit den nach der Gleichung:

$$\alpha / \alpha_{5481} = 0,2422 / (\lambda^2 - 0,056)$$

berechneten verglichen. Die Dispersion kann im Bereich der Beobachtungen u. Meßgenauigkeit durch einen Term der Gleichung von DRUDE ausgedrückt werden. Die Prüfung auf komplexe Rotationsdispersion ist hier nicht angezeigt. Die

Dispersionskonstante $\lambda^2 = 0,056$ entspricht einer Wellenlänge $\lambda = 2364 \text{ \AA}$. Direkte Messungen des molekularen Extinktionskoeffizienten ergaben, daß die allgemeine Absorption in diesem Wellenlängengebiet etwa 100-mal größer ist als die maximale selektive Absorption von Campher u. Campherchinon. Die Unmöglichkeit, eine selektive Bande bei diesen Wellenlängen nachzuweisen, beweist noch nicht die Komplexität der Dispersion. Die Säure enthält nur eine ungesätt. Gruppe, das konjugierte System $>C=CH-C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ \leftarrow \end{smallmatrix} OH$, deren charakterist. Frequenz durch die Dispersionskonstante der Drudeschen Gleichung ausgedrückt sein dürfte. (Journ. Chem. Soc. London 127. 238—40.)

HORST.

Thomas Martin Lowry und John Outram Cutter, *Die Rotationsdispersion organischer Verbindungen. XV. Borneol, Campher und Campherchinon. Der Ursprung von komplexer und anomaler Rotationsdispersion.* (XIV. vgl. vorst. Ref.) Für 41 Wellenlängen im sichtbaren u. ultravioletten Gebiet kann die Rotationsdispersion einer konz. Lsg. von Campher in Bzl. zufriedenstellend durch die Gleichung:

$$[\alpha] = 29,384/(\lambda^2 - 0,0872) - 20,138/(\lambda^2 - 0,05428)$$

wiedergegeben werden. Der Niederfrequenzterm entspricht einer um 70 \AA größeren Wellenlänge, als der Hauptbande bei 2880 \AA von Campher in Bzl. zukommt. Die Dispersionskonstante einer aus drei Konstanten zusammengesetzten Gleichung für die Lsg. von Campher in cyclo-Hexan zeigt weitere Verschiebung um 70 Einheiten. Die Rotationsdispersion von Borneol im sichtbaren Spektrum wird durch die Gleichung $[\alpha] = 9,7866/(\lambda^2 - 0,07442) - 3,286/\lambda^2$ ausgedrückt, diejenige von Campherchinon durch $[\alpha] = -13,170/(\lambda^2 - 0,022352)$, wobei die Dispersionskonstante wiederum einer etwas größeren Wellenlänge als der beobachteten Hauptbande entspricht, die wahrscheinlich mit dem wirklichen Maximum der selektiven Absorption ident. ist. — Das Problem der komplexen, bezw. anomalen Rotationsdispersion wird durch kompliziertere Beispiele näher beleuchtet. Vf. versuchen eine allgemeine Theorie des Ursprungs der anomalen Rotationsdispersion zu entwickeln. Die Überlagerungserscheinungen zweier n. Rotationen mit entgegengesetztem Vorzeichen, welche zu anomaler Dispersion Veranlassung geben, lassen eine deutliche theoret. Bezeichnung u. Unterscheidung zwischen n. u. anormal nicht zu, wenn sie dem Typus mit zwei Termen entgegengesetzten Vorzeichens in der Gleichung DRUDES entsprechen. Erste Notwendigkeit ist die Best., ob die Dispersion durch eine oder durch mehrere Termen ausgedrückt werden kann, ob die Dispersion einfach oder komplex ist. (Journ. Chem. Soc. London 127. 604—15. Cambridge, Univ.) HORST.

H. J. Emeléus, *Das Leuchten des Phosphors.* (Vgl. S. 1278.) Leuchtender P, frei verbrennender P u. leuchtendes P_2O_5 emittieren dasselbe Bandenspektrum mit 5 Banden zwischen 2370 \AA u. 3290 \AA . Im sichtbaren Gebiet ist das Spektrum kontinuierlich. Es ergibt sich somit eine Analogie bei der Oxydation des P u. des P_2O_5 . (Nature 115. 460—61. London, Imp. Coll. of Science and Techn.) BE.

A. Mickwitz, *Zur Kenntnis der Borsäure-Phosphore.* Im Anschluß an die Unterss. von TIEDE u. WULFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 588; C. 1922. I. 731 u. frühere) weist Vf. auf frühere Angaben über die *Phosphoreszenz der Borsäure-verb.* hin: J. S. HALLE, Fortgesetzte Magie oder die Zauberkräfte der Natur 4. 584 [1792] u. P. HEINRICH, Die Phosphoreszenz der Körper. 5 Abhandlungen. Nürnberg 1811—1820. — Vf. hat das von HALLE angegebene Rezept reproduziert. Auch die Weinsäure scheint danach zur B. eines stark phosphoreszenzfähigen Körpers zu führen. Die Angaben von HEINRICH (l. c.) dürften zu dem Schluß führen, daß Borax als Träger lumineszenter Eigenschaften Beachtung verdient. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 678—79. Dorpat, Univ.)

BUSCH.

W. Heisenberg, *Über eine Anwendung des Korrespondenzprinzips auf die Frage*

nach der Polarisation des Fluoreszenzlichtes. (Ztschr. f. Physik 31. 617—26. Kopenhagen.) K. WOLF.

Lee A. Du Bridge, Positive Strahlen durch ultraviolettes Licht. Vf. überprüfte die Vers. von DEMBER (Ann. der Physik 30. 137 [1907]) über die positive photoelektr. Emission von Au, Cu u. Al unter Anwendung verbesserter Versuchsbedingungen. Ein wirklich positiver Strom konnte nicht nachgewiesen werden. Vf. führt den Dembereffekt zurück auf die durch zerstreutes Licht hervorgerufenen Ströme. Auch eine Entgasung der untersuchten Oberflächen führte zu keinem Auftreten positiver Ströme. (Physical Review [2] 25. 201—7. Wisconsin, Univ.) K. WOLF.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

Wilhelm Biltz, Zur Theorie der Quellungs- und Reversibilitäterscheinungen bei Kolloiden. Vf. behandelt Quellungs- u. Lösungsvorgänge bei festen Körpern im Anschluß an die für die B. von Hydraten u. Amminen entwickelte Theorie. Danach ist die Wärme Q' , die bei der Aufnahme eines Liganden gewonnen wird, gleich $A' - E$, wobei A' die Anlagerungsarbeit bedeutet u. E durch den Ausdruck $E \approx U_0 [1 - 1/\sqrt[3]{D} (1 - 1/n)]$ (U_0 = Gitterenergie des ursprünglichen Gitters, n = Exponent des Bohrschen Abstoßungsterms, D = Dehnung) gegeben ist. Die Übertragung dieser Formel auf Quellungserscheinungen zeigt, daß für gleiches D u. nicht allzu große Variationen von A' u. n die Gitterenergie für die Möglichkeit einer Quellung maßgebend ist, so daß im allgemeinen hierzu nur Molekülgitter relativ geringer Energie (Eiweißkörper, Lipide usw.), aber nicht Ionengitter mit ihrer durch elektrost. Kräfte bedingten hohen Energie befähigt sind, u. daß erstere bei unbegrenzter Quellung reversible Lsgg. hydrophiler Kolloide, letztere wenn überhaupt nur irreversible kolloide Lsgg. bilden. Auch die Erscheinung der Hysterese, der Vorquellung u. der Wrkg. von Schutzkolloiden kann unter denselben Gesichtspunkten gedeutet werden. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 49—52. Hannover.) KRÜGER.

Henry Siedentopf, Über den Nachweis der Form von Ultramikronen. Ein Vers. des Vfs., das bei der Totalreflektion in das zweite Medium eindringende Licht für die Funkelerscheinung nicht kugeligere Ultramikronen auszunützen, mißlang; die zu diesem Zwecke konstruierte lichtstarke Anordnung gestattet jedoch die Lichtbewegung im zweiten Medium genauer zu prüfen, z. B. die Annahme von VOIGT von der Existenz einer selbständigen u. lichtstarken Oberflächenwelle zu widerlegen, u. ist zum ultramikroskop. Studium von Vorgängen an Glasoberflächen, wie Fluoreszenz u. Adsorption, geeignet. Dagegen bot eine Übertragung der Michelsonschen Methode der interferometr. Messung von Fixsternen auf das Mikroskop u. Ultramikroskop einen gangbaren Weg, um die Größe von Ultramikronen zu messen u. die Form einfacher Teilchen zu bestimmen. Das Verf. wird für den Fall selbstleuchtender punktförmiger u. nicht punktförmiger Teilchen mathemat. erläutert. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 1—14. Jena.) KRÜGER.

A. de Gregorio Rocasolano, Ultramikroskopie und Koagulation. (Vgl. Kolloidchem. Beihefte 19. 441; C. 1924. II. 2453.) Vf. empfiehlt die ultramikroskop. Beobachtung zum Studium von Koagulationsvorgängen. Wenn makroskop. feststellbare Merkmale fehlen, zeigt das Aufhören der Brownschen Bewegung bei einzelnen oder sämtlichen Partikeln einer kolloidalen Lsg. teilweise oder vollständige Koagulation an. Nach Ansicht des Vfs. sind alle Vorgänge, bei denen eine Trennung der dispersen Phase vom Dispersionsmittel stattfindet, d. h. Koagulation, Krystallisation, Ausfällung, unter demselben Gesichtspunkt zu betrachten. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 80—82. Saragossa, Univ.) KRÜGER.

G. Rossi und M. Andreanelli, Elektrische Leitfähigkeit und Koagulationsver-

mögen der Säuren und Basen. Die Regeln von PICTON u. LINDER bzw. HARDY, daß gleichstark koagulierende Lsgg. von Säuren (bei negativen Kolloiden) oder Basen (bei positiv geladenen Kolloiden) gleiches elektr. Leitvermögen haben sollen, erscheint, wenn man sie näher diskutiert, unwahrscheinlich. Gleichleitende Lsgg. von HCl u. H₂SO₄ füllen kolloide Lsgg. von As₂S₃ oder von Kongorot deutlich verschieden, gleichleitende Lsgg. von KOH u. NaOH koagulieren Lsgg. von Fe(OH)₃ oder von Methylviolett ganz verschieden. Auch die gleiche Anzahl von H⁺- oder OH⁻-Ionen, die nach PERRIN ausschlaggebend sein soll, führt nicht zu den gleichen Fällungserscheinungen, da diese nicht einfacher elektr. Natur sind. So wird eine kolloide Lsgg. von As₂S₃ stärker durch HCl, eine Kongorotlg. besser durch gleich gut leitende H₂SO₄ koaguliert, was nach PERRIN nicht vorkommen dürfte. (Gazz. chim. ital. 55. 99—103. Bologna, Univ.)

W. A. ROTH.

Fil. Bottazzi und G. Bergami, *Wirkung niederer Temperaturen auf flüssige kolloide Systeme*. Elektrolytreiche Eiweißlsgg. koagulieren bei ca. 0° nicht, solche, bei denen die Elektrolyte zum größten Teil weg dialysiert wurden, koagulieren teilweise (Trübung); diese Koagulation ist reversibel. Zwischen verschiedenen Proteinen bestehen Unterschiede, z. B. bleibt das Blut von Octopus u. wohl auch das Hämoglobin nach Elektrolytentfernung selbst bei -4° noch klar. Neutrale Elektrolyte stabilisieren die dialysierten Proteine gegen die Fällung durch niedere Temp. Denaturierung tritt selbst bei -25° u. Gefrieren nicht oder kaum merklich ein. Das native Blutserum u. Plasma ist gegenüber Kälteeinw. sehr stabil; erst Entzug seiner Elektrolyte, insbesondere seiner Alkalisalze oder Zusatz geringer Säuremengen, die reine Kolloide dem isoelekt. Zustande nähern, bewirken, daß die weniger stabilen kolloiden Anteile koagulieren. (Arch. di scienze biol. 6. 74—93. 1924. Neapel, Lab. di fisiol.; Ber. ges. Physiol. 29. 509. Ref. MATULA.) WOLFF.

Wolfgang Pauli und Emerich Valkó, *Beiträge zur allgemeinen Kolloidchemie XVI. Die Konstitution der Kieselsäuresole I*. Es wird die elektr. Leitfähigkeit u. die [H⁺] von Kieselsäuresolen verschiedener Herstellungsart bestimmt. Die dialysierten Sole besitzen eine wohl definierte, ziemlich beträchtliche Eigenleitfähigkeit, gekennzeichnet durch ihre Konstanz bei der Dialyse, die beim Fehlen äußerer Störungen monatelang unverändert bleibt. Sie enthalten H- u. Na-Ionen als Kationen in wechselndem Verhältnis nach dem Schema $[x(\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}) \cdot y\text{SiO}_3\text{H}^-] + y\text{Na}^+$ bzw. $[x(\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}) \cdot y\text{SiO}_3\text{H}^-] + y\text{H}^+$. Durch Elektrodialyse konnten rein acidoide Sole, die gegen Methylorange sauer reagierten, gewonnen u. verd. Sole bis auf ca. 6% konzentriert werden. Für die Anzahl der auf eine Ladung entfallenden neutralen Moll. wurden Werte zwischen 320 u. 1200 gefunden. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 334—40. Wien, Univ.)

KRÜGER.

B. Papakonstantinou, *Die Schutzwirkung der Seife auf Goldhydrosole nach Zeigmondy*. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 329—33. — C. 1925. I. 2062.) KRÜGER.

L. Gurwitsch, *Über einige kolloide Eigenschaften der Seifenlösungen*. Die Alkalisalze der Naphthensäuren vermögen beträchtliche Mengen Mineralöl zu lösen; die Löslichkeit steigt schneller als die Konz. der Seifenlsg. u. nimmt mit dem mittleren Mol.-Gew. der Naphthensäure zu, beim Erhitzen ab. Die Erscheinungen werden dahin gedeutet, daß die Ölmoll. Hüllen um die Seifenmizellen bilden u. daß das Adsorptionsvermögen der letzteren mit steigender Teilchengröße zunimmt. Der Zerfall großer Seifenmizellen in kleinere beim Erwärmen äußert sich auch in der Zunahme der Oberflächenspannung zwischen Seife u. Öl. Lsgg. der reinen Naphthensäuren zerstören wss. Erdölemulsionen, bei Ggw. von gel. Mineralöl sind sie dagegen unwirksam. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 196—99. Moskau, Wärmetechn. Inst.)

KRÜGER.

A. P. Cary und Eric K. Rideal, *Das Verhalten von Krystallen und Linsen von Fetten auf der Wasseroberfläche*. Vff. bestimmen an dünnen monomolekularen

*Stearinsäure*filmen auf W. die Änderung der Oberflächenspannung mit der Temp. Bis zum F. nimmt diese linear mit zunehmender Temp. zu. Unter diesem Punkt besteht der Film aus einer kondensierten kristallisierten Phase. Zwischen dem F. u. einem gewissen Punkt, von welchem an der Film expandiert, nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Temp. ab. Hier besteht der Film aus einer kondensierten fl. Phase. Oberhalb des Expansionspunktes nimmt die Oberflächenspannung weiterhin mit steigender Temp. ab, doch nicht mehr so schnell wie bei der kondensierten fl. Phase. Aus der Clapeyronschen Gleichung läßt sich die Wärmetönung bei den einzelnen Umwandlungen berechnen. Beim Übergang des festen kondensierten Films in den fl. kondensierten Film treten 5860 Cal. auf, beim Übergang des fl. kondensierten Films in den fl. expandierten Film 6840 Cal. Die Summe beider Zahlen, welche die Schmelzwärme ergeben muß, stimmt mit den gemessenen Werten hinreichend überein. (Nature 115. 457—58. Cambridge.) BECKER.

A. Batschinski, *Oberflächenspannung, Dichte und Viscosität*. Die von MACLEOD (Trans. Faraday Soc. 19. 38; C. 1923. III. 1194) aufgestellten Beziehungen zwischen Oberflächenspannung, D. u. Viscosität sind vom Vf. bereits 1912 (Izvestija Fizičeskogo Instituta pri Moskovskom Naučnom Institutie u. Ztschr. f. physik. Ch. 13. 1157; C. 1913. I. 490) gefunden worden. (Trans. Faraday Soc. 20. 211. 1924. Otusi [Krim].) JOSEPHY.

Wolfgang Ostwald, *Zur Theorie der Liesegang'schen Ringe*. Es wird eine neue Theorie des Phänomens der Liesegang'schen Ringe entwickelt, die der Niederschlagsbildung vorangehende period. räumliche Konzentrationsänderungen als Ursache des Ausbleibens u. Auftretens einer Fällung ansieht u. die bisher benutzten Annahmen von Peptisation u. Koagulation des Nd., Adsorptionserscheinungen u. dgl. als sekundäre Faktoren betrachtet. Vf. geht davon aus, daß in allen Systemen, in denen period. B. von Ndd. eintritt, mindestens drei Diffusionswellen bestehen, indem die ursprünglichen Reaktionskomponenten gegeneinander, das l. Reaktionsprod. nach innen u. außen diffundiert. Wenn die betreffende Fällungsrk. unvollständig, d. h. die Geschwindigkeit der Gegenrk., die im Sinne einer Auflösung wirkt, von gleicher Größenordnung ist wie die Geschwindigkeit der Hauptrk., so können die durch die verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeit u. Fortpflanzungsrichtung der Diffusionswellen verursachten period. Schwankungen in den Mischungsverhältnissen der drei mobilen Komponenten zu Ringbildung führen, indem rhythm. das zur Fällung erforderliche krit. Mischungsverhältnis unterschritten wird. Die „Diffusionswellentheorie“ wird dadurch gestützt, daß man durch Variation einer Komponente im Sinne einer einseitigen Verschiebung des Massenwirkungsgesetzes period. Niederschlagsbildung in kontinuierliche verwandeln kann u. daß in manchen Fällen nachträgliches Eindiffundieren des Reaktionselektrolyten im Überschuß die Ringe zerstört, vorheriger Zusatz statt kontinuierlicher Ndd. Ringe entstehen läßt. Bei PbSO_4 wurde nicht nur period. Fällung sondern auch period. Auflösung beobachtet. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 380—90. Leipzig.) KRÜGER.

Fritz Loebenstein, *Über quellungsfördernde Wirkung von Alkohol*. (Vgl. Kolloid-Ztschr. 34. 227; C. 1924. II. 667.) Die Verss. waren zum Zweck der Feststellung des Wasserbindungsvermögens der menschlichen Haut im Säuglingsalter vorgenommen worden. Zum Modellvers. diente nichtchromiertes *Hautpulver*, das gequollen wurde (24 Stdn. Wasserquellung). Die darauf vorgenommene Entquellung mit 94%ig. A. wurde ebenfalls weitere 24 Stdn. messend verfolgt. In den Serien mit 0,4 g *Hautpulver* bewegte sich die Entquellung zwischen 10—18%; bei 0,6 g *Hautpulver* zwischen 12,5 u. 17,5%. Die Geschwindigkeit der Wasserquellung betrug im Durchschnitt 15—20 Min., die Alkoholentquellung 25—30 Min. Der Einfluß von als quellungsfördernd bekannten anorgan. Säuren auf die Quellungszeit u. auf die Wrkg. des A. wurde untersucht an *n-HCl*, H_2SO_4 , *Essigsäure*,

n-Buttersäure (stärkste Wrkg.), Propionsäure u. l-Milchsäure. Auffallend war die Wrkg. dieser Substanzen auf die Fähigkeit des A., die sich hier in entgegengesetzter Richtung, d. h. in Quellungsvermehrung statt Entquellung äußerte, in teilweise höherem Maße als die Wasserquellung. Ähnlich wie HCl wirkt auch KOH u. Kalkwasser. An Spaltprodd. des *Eiweißes* wurden mit Hinblick auf die Bedeutung für den Stoffwechsel untersucht; Aminosäuren wie *Glykokoll*, *Alanin* u. *Asparaginsäure*, wovon nur letztere wesentlich fördernd wirkt in der Richtung der Quellung sowohl in der W.- wie in der A.-Reihe. *Tyrosin* u. *Phenylalanin* zeigen Quellungsverminderung. Fördernd wie die organ. Säuren wirkten die Fäulnisprodd. *Phenyllessigsäure* u. *Phenylpropionsäure*. Als Prodd. weitgehendster bakterieller Zers. wurden untersucht: *Kresol*, *Phenol* u. *Indol*, die erheblich entquellend wirken können. *Harnstoff* wirkt quellungssteigernd, ebenso sein *Acetat*, aber nicht das *Sulfat*. Die *Kohlenhydrate* wirken erwartungsgemäß stark entquellend, besonders aber bei Zusatz von A. Gleichmäßig verhalten sich *Saccharose* u. *Maltose* (stärkste Quellungsverminderung). *Milchzucker* zeigt dagegen geringe Quellungsvermehrung. Die *Glucose* nimmt eine Mittelstellung zwischen den Biosen ein. 0,5-n. *Koffein* wirkt quellungsvermehrend, bei Zusatz von A. starke Entquellung. (Kolloid-Ztschr. 35. 345—53. 1924. Leipzig, Univ.)

HORST.

René Audubert und Marguerite Quintin, Über den Vorgang der Ionenadsorption. Vff. leiten eine Gleichung für die Ionenadsorption ab: $\sigma = \alpha (e^{\beta s_0})^V \cdot C^{1/2}$, worin $\sigma = D$. der adsorbierten Ionenladungen, $s_0 = D$. der elektr. Ladung einer Oberfläche, $V =$ Valenz des Ions, $C =$ Konz. im Gleichgewichtszustand, α u. $\beta =$ Konstanten. Zwecks Prüfung der Theorie wurden Verss. mit Suspensionen von *Mastix*, *Gummigutt* u. mit *Gelatine* durchgeführt. Für *Mastix* u. *Gummigutt* wurden die Ladungsänderungen durch mikroskop. Messung der Beweglichkeiten bestimmt; für *Gelatine* die Methode der Konzentrationsketten angewandt. Ist U_0 die Beweglichkeit vor dem Elektrolytzusatz u. U die einer Elektrolytkonz. C entsprechende, so ergibt sich $U_0 - U = \sigma = B C^{1/2}$. Es zeigt sich, daß, wenn B_1, B_2, B_3 entsprechenden Werte des Koeffizienten B für ein-, zwei- u. dreiwertige Ionen sind, daß $B_2 = B_1^2$ u. $B_3 = B_1^3$, d. h. $B = A^V$, was in Übereinstimmung mit der Theorie ist. Bezüglich der Ionenadsorption durch *Gelatine* konnten bisher nur genügend genaue Resultate für *Ag* erzielt werden. In Zusammenfassung ergibt sich für den Vorgang der Ionenadsorption, daß jedesmal dann, wenn das Experiment die theoret. Formel bestätigt, zwischen Adsorbens u. Adsorptiv keine bezw. zu vernachlässigende chem. Vorgänge stattfinden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 513—15.

K. WOLF.

W. A. Patrick, *Capillare Adsorption*. (Vgl. S. 1285. 1688.) Die experimentellen Ergebnisse u. die theoret. Betrachtungen der früheren Mitteilungen ergeben zusammenfassend, daß sich die Adsorption von Gasen u. Fl. durch SiO_2 -Gel rechner. behandeln läßt, wenn man sie allein auf Capillarkräfte zurückführt u. verschieden weite Capillaren im inneren Vol. des Gels annimmt; dabei bestehen aber wegen des Versagens der gewöhnlichen Capillaritätsgesetze in sehr engen Röhren gewisse quantitative Schwierigkeiten. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 272—77. Baltimore, Univ.)

KRÜGER.

J. B. Firth und F. S. Watson, *Die katalytische Zersetzung von Wasserstoff-superoxydlösungen durch Knochenkohle: Die Herstellung von hoch aktiver Knochenkohle*. (Vgl. Trans. Faraday Soc. 19. 601; C. 1924. II. 424.) Rohe Knochenkohle zersetzt H_2O_2 nur langsam. Es kann ihre katalyt. Wirksamkeit aber wesentlich gesteigert werden, wenn sie nach sorgfältiger Reinigung im Vakuum auf 600° u. dann auf 900° erhitzt wird. Eine Adsorption von J_2 u. nachfolgende Entfernung desselben sowie anschließende Wärmebehandlung steigern die Aktivität noch weiter.

Die Aktivitätszunahme ist mit einer Volumvergrößerung verbunden. So präparierte Knochenkohle setzt innerhalb von 1 Min. 80% O₂ einer 10%ig. H₂O₂-Lsg. in Freiheit. Bei einer anderen Probe wurden 98% O₂ innerhalb von 6 Min. frei gemacht. Eine mehrmalige Jodbehandlung u. Erhitzung steigert die Aktivität der Kohle nicht weiter, selbst wenn das Vol. noch weiter zunimmt. A. vermag teilweise von der hoch aktiven Kohle in Aldehyd umgewandelt zu werden. (Trans. Faraday Soc. 20. 370—77. 1924. Nottingham, Univ.)

BECKER.

Werner Mecklenburg, *Die Methylenblauprobe, ein Beitrag zur Frage nach der Bewertung aktiver Kohle.* (Vgl. S. 147.) Vf. weist darauf hin, daß die *Methylenblau*-probe in ihrer üblichen Ausführungsform unzweckmäßig ist, u. berichtet über die Grundlagen eines geeigneteren Verf., bei der die Menge m der Kohle bestimmt wird, die zur Entfärbung einer gegebenen Methylenblaulsg. in einer bestimmten Zeit Z erforderlich ist. Für Kohlen verschiedener Herstellungsart ergab sich die Beziehung $(m - a) \cdot Z = K$, wobei die Konstante a mit steigender spez. Oberfläche O der Kohle abnimmt, während die Konstante K annähernd durch die Gleichung $K \cdot O^{1.5} = \text{konst.}$ gegeben ist. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 132—42. Aufig, Zentral-Lab. des Vereins für chem. u. metallurg. Produktion.) KRÜGER.

H. Freundlich und Arthur H. Fischer, *Über die Kinetik der Oxydation des Thioharnstoffes an Kohle.* Thioharnstoff wird aus W. an Blutkohle gemäß der gewöhnlichen Adsorptionisotherme adsorbiert; bei 25° sind $\alpha = 0,0767$ millimol/g Kohle, $1/n = 0,714$, bei 35° $\alpha = 0,0857$, $1/n = 0,602$. Das Gleichgewicht stellt sich in 5 Minuten ein; bei längerer Berührung mit der Kohle wird Thioharnstoff oxydiert. Aus der Kohle kann nach der erfolgten Thioharnstoffoxydation Schwefel ausgezogen werden; mit W. extrahiert man eine organ., N u. S enthaltende, in A. u. Eg. l., in Bzl., Aceton u. Ä. unl., bei 125—126° schm. Substanz, die vielleicht ein Analogon zu der Hectorschen Base, die bei Oxydation des Phenylthioharnstoffs entsteht (vgl. FREUNDLICH u. BJERCKE, Ztschr. f. physik. Ch. 91. 1; C. 1916. I. 414), darstellt. Bei der Oxydation wird O₂ aus der Atmosphäre aufgenommen, läßt man also die Rk. sich in einem verschlossenen Gefäß vollziehen, so kann die Oxydationsgeschwindigkeit v manometr. verfolgt werden. Die Abhängigkeit der v von der Konz. des Thioharnstoffes in der Adsorptionsschicht a gibt die Gleichung $v = k \cdot a / (q + s a)$ wieder, q eine der maximalen (in Abwesenheit von Thioharnstoff) an der Kohle adsorbierten O₂-Menge umgekehrt proportionale Größe, s eine andere Konstante. Mit dem O₂-Druck steigt die v nach der Adsorptionisotherme. Der Temperaturkoeffizient zwischen 25 u. 45° beträgt 1,62. Bei längerer Versuchsdauer macht sich die Störung durch Reaktionsprodd. bemerkbar; Vf. erklären diese Hemmung dadurch, daß die Reaktionsprodd. die Reaktionsteilnehmer von der wirksamen Oberfläche verdrängen. *Methyl-, Äthyl- u. Propylurethan* verzögern die Oxydation etwa entsprechend ihrer Adsorbierbarkeit; HCN ist in geringer Konz. unwirksam. — Da es sich, im Gegensatz zu den mit Phenylthioharnstoff durchgeführten Verss. von FREUNDLICH u. BJERCKE (l. c.), erwies, daß die v nicht durch die Diffusionsgeschwindigkeit des O₂ geregelt wird, so nahmen Vf. auch die Unters. des *Phenylthioharnstoffes* wieder vor. Es wurde ein dem Thioharnstoff durchaus ähnliches Verh. festgestellt. (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 413—29. Berlin-Dahlem, Kaiser-WILHELM-Inst. f. physik. Ch.)

BIKERMAN.

E. Berl und E. Wachendorff, *Adsorptionsversuche mit Lösungen.* (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 37. 747; C. 1924. II. 2639.) Es wird die Adsorption von *Krystallviolett* aus W. u. Tetralin, von *Brucein* aus W. u. Toluol, u. von J_2 aus wss. KJ-Lsg. u. aus Toluol durch verschiedene Sorten Kohle u. durch SiO₂-Gel untersucht u. die Ergebnisse mit den Werten für die integralen Benetzungswärmen der einzelnen Adsorbentien mit W. u. mit Bzl. verglichen. Mit Ausnahme der Adsorption von J_2 aus Toluol durch SiO₂-Gel adsorbieren hydrophobe Adsorbentien aus wss.

Lsg. besser, hydrophile schlechter als aus einer Lsg. in einem hydropoben Lösungsmittel. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 36—40. Darmstadt, Techn. Hochschule.) KRÜ.

A. F. Joseph, *Die Wirkung von Kieselsäure auf Elektrolyte*. Bemerkung zu der Notiz von MÜKHERJEE (S. 1436). Silicagel übt keine adsorbierende Wrkg. auf Säuren aus. Mit HCl gereinigtes Gel wurde mit K_2CO_3 geschmolzen, aber keine Spur von Cl gefunden. Dagegen bindet unreine Kieselsäure infolge ihres Alkaligehaltes H-Ionen. (Nature 115. 460. Khartoum.) BECKER.

W. Arzichowski, *Über die Quellungstemperatur der Stärkekörner*. Zur Best. der Temp. der Quellung von Stärkekörnern in W. verwendet Vf. die statist. Methode: Man hält Stärkesuspensionen mit möglichst gleichen Teilchen 2 Stdn., bezw. 40 Min., bei einer konstanten Temp. u. bestimmt darauf u. Mk. die Anzahl der un-, halb- u. totalgequollenen Körner. Als „halbgequollene“ werden die Körner bezeichnet, die schwach u. stark doppelbrechende Bezirke gleichzeitig aufweisen. Es wurden 3 Versuchsreihen ausgeführt, wobei ca. 200000 Körner gezählt wurden. Die Quellung beginnt bei ca. 55° , bei $67,5^\circ$ sind meistens alle Körner gequollen. Die mittlere Temp. der vollständigen Quellung ist $60,97 \pm 0,10^\circ$. Die Streuung um diesen Mittelwert gehorcht dem Gaußschen Fehlergesetz nur in erster Näherung: die Kurve „Zahl der gequollenen Körner-Temp.“ ist zu asymmetr. Es wurde dennoch kein Anzeichen auf das Vorhandensein zweier Stärkesorten gefunden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1918. 349—68. Nowotscherkassk.) BIKERMAN.

Wilhelm Bachmann und Carl Brieger, *Über die Benetzungswärme von Öl zu Metall und ihre Beziehung zur Schmierergiebigkeit*. Vf. versuchen die Schmierergiebigkeit von Ölen, die durch deren capillare Beziehungen zum Lagermetall, nämlich durch die Haftfestigkeit u. Feinheit der Ölfilme auf der zu schmierenden Oberfläche bedingt sind, durch Messung der Benetzungswärmen der Öle an Metallpulver zahlenmäßig auszudrücken. Es werden als hochwertige Schmiermittel *Rizinusöl*, *Leinöl*, *Maschinenöl-Destillat* u. *Maschinenöl-Raffinat*, als minderwertige *f. Paraffin*, durchweg mit Bzl. verd., ferner *Petroleum* allein u. mit Zusatz von 1% *Ölsäure* geprüft; als Adsorbens dient durch Reduktion von $Cu(OH)_2$ im H_2 -Strom dargestelltes *Cu-Pulver*. Die Benetzungswärmen betragen bei den gut schmierenden Ölen 11—15 cal/100 g Cu, bei den andern 3—6 cal/100 g Cu u. gehen mit der Schmierergiebigkeit Hand in Hand. Zusatz von *Ölsäure* zu *Petroleum* steigert dessen Capillaraktivität erheblich. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 142—54. Seelze (Hannover), Lab. der E. de Haen A. G.) KRÜGER.

Richard Lorenz und Wilhelm Eitel, *Die Dispersoide der Mineralwelt und der Schlacken*. Vf. stellen die B. von Metallnebeln in Salzschnmelzen mit den Trübungserscheinungen in homogenen Systemen unvollkommen mischbarer Fl. u. dem Verh. wasserhaltiger, durch Erhitzen von Glas mit W. unter Druck hergestellten Silicatmassen in Parallele u. besprechen das Auftreten von Entmischungsvorgängen in techn. Sulfid-Silicatschnmelzen. Es werden zahlreiche Beispiele aus dem Mineralreich für Entmischungsdispersoide fl. Teilphasen aus fl.-homogener Phase u. für Entmischungsdispersoide kristallisierter Stoffe aus homogener Mischkristallphase angeführt u. die Bedeutung der Metallnebel für die allochromat. Färbung von Gesteinen hervorgehoben. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 41—44.) KRÜ.

C. Mineralogische und geologische Chemie.

A. Schubnikow, *Zur Frage der Krystallstruktur*. I. Krystallflächen können in einzelnen Atomen angehörige ebene Bezirke eingeteilt werden; die Bezirke müssen wohl gesetzmäßige Formen haben. Vf. untersucht nun, wie eine Ebene von Vierecken ausgefüllt werden kann, deren Ecken Ausgangspunkte gleicher Bündel von

Geraden (Vieleckseiten) sind. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 755—79. Moskau, Schanjawski-Univ.) BIKERMAN.

E. Kostylewa, *Mineralien der Unteren Tunguska*. Vf. beschreibt die von TSCHÉKANOWSKI im Jahre 1873 an der Unteren Tunguska gesammelten Mineralien, namentlich die zahlreichen Zeolithe. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 1069—82. Petrograd. Frauenhochsch.) BIKERMAN.

N. Kurnakow, *Über das Vorkommen eines Kaliumminerals — des Chlorkaliums oder Sylvins — in Rußland*. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 1411—12. — C. 1923. III. 609.) BIKERMAN.

N. Kurnakow, K. Bjeloglasow und M. Schmatko, *Lagerstätte des Chlorkaliums in der salztragenden Schicht von Solikamsk*. (Vgl. vorst. Ref.) (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 467—74. Petrograd, Berginst.) BIKERMAN.

L. Iwanow, *Calcit, Quarz und Prochlorit aus dem Kaukasus*. Mineralog. Beschreibung einiger Muster. Es wurden zahlreiche flache Bergkryستalle gefunden, die sämtlich einen achsialen Streifen aus Einschlüssen tragen; sie sollen aus in einem Spalt fließender Fl. auskristallisiert sein, wobei ein Gasbläschenstrahl die Krystallisation ausgelöst hat. — Ein Prochlorit wurde therm. Analyse unterworfen; es wurde nur eine endotherm. Rk. bei ca. 600° festgestellt. Die Zus. des Gesteins war: 23,96% SiO₂, 21,76 Al₂O₃, 32,66 FeO, 9,43 MgO, 10,69 hygroskop. W., 0,62 bei 600° entweichendes W. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 621—32. Ekaterinoslaw, Berginst.) BIKERMAN.

H. Backlund, *Skapolith vom Flusse Kanda (Kreis Kemj, Gow. Archangelsk)*. Doppelbrechung: 0,025—0,026. Spaltbarkeit nach {100}. D. 2,711. Einschlüsse: Chlorit, Quarz, Albit, Muskovit, ein Carbonat aus der Gruppe von Ankerit oder Mesitin. Zus.: SiO₂ 50,35%, Al₂O₃ 25,86, Fe₂O₃ (u. FeO) 0,13, MgO 0,23, CaO 11,96, Na₂O 7,04, K₂O 0,62, CO₂ 2,65, SO₃ 0,36, Cl 1,03, H₂O 0,25. In der Borgströmschen Bezeichnung (Ztschr. f. Krystallogr. 54. 238; C. 1915. I. 455) würde das Mineral als 49 Ma + 51 Me dargestellt werden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 19—26.) BIKERMAN.

Antonio Cavinato, *Untersuchungen über den Quarz. Korrosionsphänomene an einem Quarzkryсталл vom Miagegletscher (M. Bianco)*. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] I. 246—51. Padua, Univ.) ZANDER.

E. Kostylewa, *Über die Korrosionsformen der Topaskryсталle aus Schaitanka (Ural)*. Beschreibung einiger Kryсталle, die sich im Auflösungsstadium befinden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 1415—21. Petrograd, Frauenhochschule.) BIK.

K. Nenadkewitsch, *Über die Wismutmineralien des Transbaikaliens*. Die Rückstände (elektromagnet. bereichert) bei Goldgewinnung am Fluß Kara (Nebenfluß von Schilka) enthalten 4,8%, die am Fluß Amasar 1,5% Bi. Bi liegt als bas. Carbonat vor, dessen Formel zwischen Bi₂O₃·CO₂·2H₂O u. Bi₂O₃·CO₂·3H₂O schwankt: es wurde gefunden 83,7—84,7% Bi, 6,3% CO₂, 7,6% H₂O, 0,44% SO₃ u. 1,22% Al₂O₃, Fe₂O₃ u. SiO₂. Durch Zers. des Minerals mit HCl oder HNO₃, Verd. der Lsg. mit W. u. Verschmelzen des bas. Salzes mit Kalk u. Kohle isoliert man das metall. Bi in fast theoret. Ausbeute. — In Rückständen der Wolframmine an der Scherlowa-Gora wurde ein neues Wismutmineral, *Basobismuthit*, gefunden. Es besteht aus 94,49% Bi₂O₃, 4,07% CO₂, 1,43% H₂O, 0,12% Cl u. geringen Mengen von As, CuO, SiO₂, Al₂O₃, BeO, BiO, Fe₂O₃, WO₃ u. Cl; die Zus. entspricht also ungefähr der Formel 2Bi₂O₃·CO₂·H₂O. Es wird durch gediegene Bi u. Au, durch Arsenkies, Beryll, Wolframit, Topas, Monazit u. Bismutsulfid begleitet. Der Reichtum der Mine am Mineral ist nicht bekannt, weshalb die techn. Bedeutung desselben noch nicht klar ist. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 447—54. Petrograd, Akad. d. Wiss.) BIKERMAN.

P. Ssuschtschinski, *Notiz über den geologischen Bau und über die Mineralien der Scherlowa-Gora in Transbaikalien*. Der Berg Scherlowa-Gora, aus dem Wolfram-erz gewonnen wird, liegt in Transbaikalien (116° O, 51° N). Vf. fand im Granit-massiv des Berges *Topas*, *Aquamarin* (die Brechungsindices: 1,5734 u. 1,5682), *Beryll*, *Wolframit* (73,28% WO_3 , 3,41% Mn_2O_3 , Spuren S), *Arsen kies* (oft von *Wismutglanz* begleitet), *Molybdänglanz*, *Flussspat*, *Turmalin*, *Zinkblende*, *Pyrit*, *Kupferkies*, *Zinnstein*, *Torbernit* u. *Basobismuthit* (vgl. NENADKEWITSCH, S. 2544). Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 507—20.) BIKERMAN.

P. Ssuschtschinski, *Notiz über den geologischen Bau einiger neuer Lagerstätten des Wolframits im südlichen Transbaikalien*. (Vgl. vorst. Ref.) Die 7 untersuchten Wolframitlagerstätten liegen auf einer ca. 150 km langen Kurve, deren Mittelpunkt Scherlowa-Gora bildet. Die übrigen Gegenden heißen: Charanor, Altan, Soktuj (Groß- u. Klein-), Bukuka u. Bjelucha. Die vom Vf. gegebene geolog. u. petro-graph. Beschreibung kann nicht referiert werden. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 567—90. Nowotscherkassk, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

W. Wernadski, *Bemerkungen über die Verteilung der chemischen Elemente in der Erdkruste*. VII. (VI. vgl. S. 1578.) Die meisten Bi-Mineralien gehören zur „Verwitterungskruste“, sind also schon unter der Einw. der Atmosphäre entstanden. Für die weniger zahlreichen primären Bi-Mineralien ist charakterist., daß sie nirgends als herrschende Metallverb. auftreten (im Gegensatz z. B. zum Gold in Quarzgängen), werden vielmehr von größeren Mengen des Cu, Co, Ni, Au, Pb, Ag oder Sn begleitet. Die wichtigsten der primären Mineralien sind aus dem Dampf abgeschieden. — Zum Schluß weist Vf. auf die Notwendigkeit hin, Bi als Nebenprod. bei Gewinnung anderer Metalle zu isolieren u. nicht abzuwerfen, weil die Konzentrierung des Bi in der Natur nur sehr langsam u. unvollkommen erfolgt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 1323—42.) BIKERMAN.

K. Nenadkewitsch, *Über das Vorkommen von H_2S im Kalkstein und Dolomit*. Viele Kalksteine u. Dolomite entwickeln beim Zerreiben H_2S (vgl. SCHADLUN, S. 1971). Für eine quantitative Best. ist aber das Zerreiben nicht geeignet. Durch verd. Säure frei gewordener H_2S beträgt (in Gew.-%) 0,006% (Kalkstein von Kwarkenskaja, Gouv. Orenburg) bis 0,012% (Kalkstein aus dem Berg Murdasch, Turkestan, Unterkarbon). (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 1037—40. Petrograd, Akad. d. Wiss.) BIKERMAN.

W. Wernadski, *Über den Schwefelwasserstoff im Kalkstein und Dolomit*. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. macht darauf aufmerksam, daß der Gehalt an H_2S von Gesteinen verschiedener Herkunft u. verschiedenen Alters in sehr engen Grenzen schwankt; die Größe 0,01% H_2S muß für H_2S wie für Kalkstein (bezw. Dolomit) wesentlich u. nicht zufällig sein. Es ist nicht klar, entspricht diese Größe dem Gleichgewicht oder nur einem stationären Zustand. Als Quelle des H_2S können Gips oder gasförmiger H_2S aus Naturgas angesehen werden. Im ersten Falle dürften die H_2S -haltigen Kalksteine u. Dolomite durch Metamorphose aus an Gips reichen Ton- u. Mergelarten entstanden sein. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 1379—88.) BIKERMAN.

P. Borissow, *Silicatkrystalle aus den Dolomiten der Umgebung von Powenez*. Am Ufer u. an einigen Inseln von Olonetzsee kommen charakterist. silicathaltige Dolomite vor. Vf. fand *Mikroklin* (kirschrot, 12,75% K_2O , 2,015% Na_2O), *Albit* (sehr oft mit eisenhaltigen Einschlüssen; 68,68% SiO_2 , 17,05 Al_2O_3 , 1,47% Fe_2O_3 , 0,70% CaO , 1,64% K_2O , 9,49% Na_2O , 0,32% flüchtige Bestandteile), wenig *Orthoklas*, viel *Phlogopit* (D. 2,75—2,81, enthält F, 46,07% SiO_2 , 10,64% Al_2O_3 , 2,20% Fe_2O_3 , 33,72% MgO , 2,87% flüchtige Bestandteile), *Diopsid* (schwarz oder grün, D. 3,51, 4,95% Fe_2O_3 , 1,59% Al_2O_3). Die Dolomite sind mit einem roten Schlamm vermischt,

der 31% Quarz, 27% Kaliumfeldspat, 23% Kaolin, 11% wasserfreies Eisenoxyd u. 7% Albit enthält. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 1289—1314.) BIKERMAN.

M. Salesski, *Über ein von einer Cyanophyce gebildetes Meersapropel der Silurformation*. Im sogenannten Brennschiefer des Südufers des finnischen Meerbusens fand Vf. zahlreiche Pflanzenreste, die im W., namentlich aber in wss. Chloralhydrat, quellen u. eine unzweideutige Ähnlichkeit mit den blaugrünen Algen Gloeocapsa aufweisen. Vf. belegt die Pflanze mit dem Namen Gloeocapsomorpha prisca u. sieht in ihr die Hauptquelle des estländischen „Brennschiefers“, den Vf. als *Kukersit* bezeichnet. Der Kukersit enthält 64,96% C u. 8,11% H, ist also sauerstoffreicher, als viele andere Sapropole. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 3—18.) BIKERMAN.

W. Gothan, *Zur Sumpfsmoornatur der Braunkohle*. Erwiderung auf die Arbeit von LANG (Braunkohle 23. 493; C. 1924. II. 2826). (Braunkohle 46. 865—66. Berlin.) BIELENBERG.

B. Lang, *Zur Sumpfsmoornatur der Braunkohle*. Erwiderung auf die Entgegnungen GOTHANS (vgl. vorst. Ref.). (Braunkohle 46. 866—70. Halle a. S.) BIELENBERG.

W. Wernadski, *Über einfache von Moureu abgeleitete Beziehungen zwischen einigen natürlichen Gasen*. Nach MOUREU (Journ. Pharm. et Chim. [7] 9. 550; C. 1914. II. 80) ist das Verhältnis Ar:Kr:Xe in Erdgasen konstant. Aus seinen Verss. folgt aber eine Abhängigkeit des Verhältnisses von der Art der Gasquelle: „Kohlendioxidquellen“ (mit einem großen CO₂-Gehalt) enthalten mehr Xe u. Kr u. weniger Ar als die Luft, Stickstoffquellen weichen (in geringerem Maße) in derselben Richtung ab; in Methanquellen scheint das Verhältnis ein ganz anderes als in der Luft zu sein. Alle an He reichen Quellen gehören zum Stickstofftypus. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 1249—52.) BIKERMAN.

N. Kurnakow und S. Shemtschushny, *Magnesiumsalzseen von Perekop*. Die Zus. der Salzseen, die niemals mit dem Meer in Verb. waren, wird durch geringen Sulfatgehalt charakterisiert; das Verhältnis MgSO₄:MgCl₂ ist ca. 0. Solche Salzseen sind für die Mg-Gewinnung günstiger. Die südlich von Perekop (Krim) gelegenen Seen (Gesamtfläche 163 qkm) gehören diesem Typus an. Ihr W. enthält im Sommer bis 30% gel. Salze, davon bis 25% MgCl₂, das also bis 80% der Salzmasse ausmacht. Da der Boden der Seen stets mit NaCl bedeckt wird, so liegen alle bei verschiedenen Tempp. bestimmten Zuss. auf den entsprechenden Isothermen der Löslichkeit von NaCl in MgCl₂-Lsgg. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 137—62. Petrograd, Akad. d. Wiss.) BIKERMAN.

V. Bianu, *Die Radioaktivität der Mineralwässer von Olănești*. (Bull. Section scient. Acad. Roumaine 9. 17—20. 1924.) BEHRLE.

W. Beketow, *Jod, Brom und Borsäure in der Umgebung von Kertsch und auf der Halbinsel Taman*. Unters. des Schlammes u. des W. aus Schlammvulkanen u. Erdölquellen in der Umgebung von Kertsch (Krim) u. auf der Halbinsel Taman (Kaukasus) zeigte, daß sie keine für die techn. Gewinnung hinreichenden Jod-, Brom- u. Borsäuremengen enthalten. Die an Jod reichste Quelle enthält 53 g Jod im Liter, die an B₂O₃ reichste 2,83 g im Liter. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 895—912. Petrograd, Akad. d. Wiss.) BIKERMAN.

J. Woltjer jr., *Über die zur Ionisation des Innern eines Sternes erforderliche Energie*. Vf. gelangt zu dem Ergebnis, daß die durch Kontraktion gewonnene Energie eines Sternes nicht zur Erhöhung der Molekular- u. Strahlungsenergie verbraucht wird, sondern auch zur Bestreitung der Energiekosten der Ionisation bis zu einem solchen Betrag, daß eventuell nichts für Strahlung übrig bleibt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 34. 29—33.) K. WOLF.

J. Woltjer jr., *Über die stationären Ca-Linien*. In Zusammenfassung ergibt sich, daß die Hypothese gemäß welcher die stationären H- u. K-Linien hervorgehen aus der starken Absorption durch eine interstellare Ca-Wolke, ionisiert in

der Nähe von sehr heißen Sternen, nichts Unwahrscheinliches aufweist. Lichtdruck u. Gravitation sind miteinander nahezu im Gleichgewicht, der auf den Stern ausgeübte Widerstand hat keinen Einfluß, die Gesamtmasse ist nicht übermäßig. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **34**. 34—37. Leiden, Sternwarte.) K. WOLF.

D. Organische Chemie.

Wilhelm Steinkopf, *Antwort an Herrn Hans Lecher*. Erwiderung auf die Bemerkung von LECHER (S. 1598) zu STEINKOFF u. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**. 1926; C. **1923**. III. 1310.) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 785.) BUSCH.

W. Gulewitsch, *Über den Reaktionsmechanismus bei der katalytischen Reduktion von Ocimen*. Erwiderung auf ROSENMUND u. JORDAN (S. 1179.). Die vom Vf. vorgeschlagene Erklärungsweise des Reduktionsmechanismus ist für wss. Legg. annehmbar (bei Zimmertemp.), während ROSENMUND u. JORDAN in nicht-wss. Lösungsm. bei 80—170° arbeiteten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 798.) BUSCH.

Allan Bernton, *Über aliphatische Phosphinsäureoxyensäuren. I. Phosphinsäureoxypropionsäure*. (Vorläufige Mitt.). (Vgl. NYLÉN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**. 1023; C. **1924**. II. 304.) *Phosphinsäureoxypropionsäure*, $C_3H_7O_6P = (HO)_2P(:O) + C(CH_3)(OH) \cdot COOH$, aus 1 Mol. Brenztraubensäure + 1 Mol. PCl_3 u. Eg.; aus Eg., F. 165—170°; ziemlich hygroskop.; l. in W., unl. in Ä.; kann mit Thymolphthalein titriert werden. — $(C_3H_4O_6P)_2Mn_3 + 3H_2O$. — *Trianilinsalz*, $C_{21}H_{28}O_6N_3P$, Blättchen, aus A. + Ä., F. 213°. — *Di-p-toluidinsalz*, $C_{17}H_{25}O_6N_2P$. Nadeln, aus W., F. 211°. — *Triphenylhydrazinsalz*, $C_{21}H_{31}O_6N_3P$, aus A., F. 184°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**. 661—63. Stockholm, Univ.) BUSCH.

Adolfo González, *Über die Isomerie der Crotonensäuren*. Bei katalyt. Hydrierung von *Tetrolsäure*, $CH_3 \cdot C : C \cdot CO_2H$, mit Ni bildet sich hauptsächlich die fl. Crotonsäure, nur in geringer Menge die feste vom F. 72°. Vf. erörtert die Gründe, aus denen der ersten die cis-Form zugeschrieben werden muß. Demgemäß verläuft die katalyt. Red. bei Tetrolsäure in dem gleichen Sinne wie bei Phenylpropionsäure (vgl. PAAL u. SCHWARZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**. 640; C. **1918**. I. 1153), es ist also dafür gleichgültig, ob das Radikal der Tetrolsäuren aliphat. oder aromat. ist. (Anales soc. espanola Fis. Quim. **23**. 100—12. Madrid, Junta para la Ampliación de estudios.) SPIEGEL.

Zd. Vytopil, *Eine Übersicht der chemischen und photochemischen Synthesen der Zuckerarten*. Zusammenfassende Besprechung der rein chem. Zuckersynthesen u. der photochem. Synthesen (vgl. VOGEL, S. 1700). (Ztschr. f. Zuckerind. d. öcho-slovak. Rep. **49**. 216—18. Slavkov.) RÜHLE.

C. S. Hudson, *Beziehungen zwischen Drehungsvermögen und Struktur in der Zuckergruppe*. VI.—IX. Mitt. VI. *Die Drehungen der α - und β -Formen des Methyl-d-xylosids und des Methyl-l-arabinsids*. (V. vgl. S. 640.) VI. Zur Kontrolle der Drehungswerte werden die α - u. β -Formen der Methyl-d-xyloside u. Methyl-l-arabinside nach dem Bourquelotschen Verf. dargestellt. Für die beiden Xyloside wurden die Fischerschen Werte bestätigt. β -Methyl-d-xylosid, F. 157°, $[\alpha]_D^{20} = -65,5^\circ$ (W.; c = 13,72). — α -Methyl-d-xylosid, aus Methyläthylketon umgelöst; $[\alpha]_D^{20} = +153,9^\circ$ (W.; c = 10,556). — Auch für β -Methyl-l-arabinsid ergaben sich mit den Literaturangaben übereinstimmende Werte: F. 169°, $[\alpha]_D^{20} = +245,5^\circ$ (W.; c = 7,252). Das von PURDIE u. ROSE (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1204; C. **1906**. II. 1045) beschriebene α -Methyl-l-arabinsid enthält dagegen noch das β -Isomere. Für die reine α -Form, durch Fraktionierung aus Essigester gereinigt, ergibt sich F. 131° u. $[\alpha]_D^{20} = +17,3^\circ$ (W.; c = 3,4144).

VII. *Die methylglucosidischen Derivate der Zucker*. Aus den nunmehr sicher-

gestellten Standardwerten der $[M]_D$ der α - u. β -Formen der Methylglucoside von d-Glucose, d-Galaktose, d-Xylose u. l-Arabinose ergibt sich als Differenz der $[M]_D$ -Werte der α -Form u. der β -Form: $2a_{Me} = 36950$ u. daraus die Drehung des C-Atoms 1 zu $a_{Me} = 18500$. — Als weitere Folgerung aus dem van't Hoff'schen Prinzip der opt. Superposition ergibt sich, daß der Wert $a_{Me} - a_{OH}$ für alle Zucker mit gleicher Ringstruktur numer. konstant sein muß, d. h. daß der durch Austausch der OH-Gruppe gegen die OCH_3 bedingte Drehungseffekt bei allen diesen Zuckern gleich ist. Für α -Verbb. der d-Reihe ist $a_{Me} - a_{OH}$ positiv, für β -Verbb. negativ. In der l-Reihe sind die Vorzeichen umgekehrt. Man erhält folgende Werte von $a_{Me} - a_{OH}$ für α -Methyl-d-glucosid— (dieses erste Glied wird in der folgenden Aufzählung fortgelassen) — α -d-Glucose 10290, β -d-Glucose —9700, α -d-Galaktose 11,460, β -d-Galaktose —9440, β -d-Fructose —9500, α -d-Mannose 9930, α -l-Rhamnose —9860, β -d- α -Glucoseptose —10750, β -Gentiobiose —9060, α -d-Xylose 11440, β -Cellobiose —12170, β -l-Arabinose 14010. Die Werte stimmen also in 8 von 12 Fällen hinreichend gut überein. In den anderen Fällen dürften die Abweichungen durch die mangelnde Reinheit der Zuckerformen bedingt sein. Auffallend ist die gute Übereinstimmung der Werte für *Mannose* u. *Rhamnose*, da die a_{Me} - u. a_{OH} -Werte für sich in diesen beiden Fällen wesentlich von den für die Standardzucker abweichen. Vff. schließen daraus, daß die bekannten α -Formen der Mannose u. des Methylmannosids einerseits, der Rhamnose u. des Methylrhamnosids andererseits die gleiche Ringstruktur besitzen, die β -Formen dagegen eine andersartige. Das gleiche gilt auch für die α -d-Lyxose u. das α -Methyl-d-lyxosid, für das VAN EKENSTEIN u. BLANKSMA $[\alpha]_D = +40,2^\circ$ angeben. Dieses Prod. ist aber augenscheinlich nicht einheitlich, denn die Berechnung ergibt wesentlich höhere Werte. Aus der Drehung der α -d-Lyxose:

$$[M]_D = b_{Lyxose} + a_{OH} = +5,5 \cdot 150 = 825$$

ergibt sich $b_{Lyxose} = -7675$, u. für α -Methyl-d-lyxosid:

$$[\alpha]_D = \frac{b_{Lyxose} + a_{Me}}{164} = +66^\circ.$$

Aus der Drehung des α -Methyl-d-xylosids, das mit dem entsprechenden Lyxosid epimer ist u. daher zu diesem in der gleichen Beziehung steht wie α -Methyl-d-mannosid zu α -Methyl-d-glucosid ergibt sich $[\alpha]_D = +61^\circ$. Aus der Drehung des Benzyl-d-lyxosids $[M]_D = b_{Lyxose} + a_{Bz} = +80,5 \cdot 240 = 19300$ u. des β -Benzyl-d-glucosids $[M]_D = b_{Glucose} - a_{Bz} = -55,7 \cdot 270 = -15040$ ergibt sich $a_{Bz} = 26900$, $b_{Lyxose} = -7620$, u. folglich für α -Methyl-d-lyxosid:

$$[\alpha]_D = \frac{b_{Lyxose} + a_{Me}}{164} = +66^\circ.$$

Die Drehung des β -Methyl-d-isorhamnosids von FISCHER u. ZACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 3767; C. 1913. I. 389) läßt sich nicht mit Hilfe des Wertes von $(a_{Me} - a_{OH})$ berechnen, da die Drehung von β -d-Isorhamnose nicht bekannt ist. Nun steht Isorhamnose zur Glucose im gleichen Verhältnis wie Rhamnose zur Mannose. Nimmt man an, daß gleiche Strukturänderungen mit gleichen Drehungsänderungen verknüpft sind, so müßten bei beiden Paaren die $[M]_D$ -Differenzen gleich sein. Es ist diese Differenz für β -Methyl-d-glucosid - β -Methyl-d-isorhamnosid = +3500, für α -Methyl-d-mannosid - α -Methyl-d-rhamnosid = +4200. Aus der prakt. hinreichenden Übereinstimmung beider Werte folgt, daß das Methyl-d-isorhamnosid tatsächlich der β -Reihe angehört. Aus der Drehung des β -Methyl-d-isorhamnosids $[M]_D = b_{Isorhamnose} - a_{Me} = -55,2 \cdot 178 = -9800$ folgt:

$$b_{Isorhamnose} = 8700,$$

für α -d-Isorhamnose $[\alpha]_D = \frac{b_{\text{Isorhamnose}} + a_{\text{OH}}}{164} = +105^\circ$, u. für β -d-Isorhamnose

$[\alpha]_D = \frac{b_{\text{Isorhamnose}} - a_{\text{OH}}}{164} = +1^\circ$. — Das von TADOKORO u. NAKAMURA (Journ.

of Biochem. 2. 461; C. 1924. I. 1507) beschriebene *Methyl-l-fucosid* von $[\alpha]_D = -122^\circ$ ist nicht einheitlich. Man kann die l-Fucose als eine an der CH_2OH reduzierte l-Galaktose auffassen. Nimmt man nun an, daß d-Glucose, d-Mannose u. d-Galaktose die gleiche Ringstruktur besitzen, so ist auch die Konfiguration des C-Atoms 5 in allen 3 Zuckern die gleiche u. der Ersatz der CH_2OH -Gruppe durch CH_3 muß in allen Fällen den gleichen Effekt bedingen (vgl. bei der Isorhamnose). Daraus ergibt sich für α -Methyl-d-fucosid:

$$[\alpha]_D = \frac{[M]_D \alpha\text{-Methyl-d-galaktosid} - 4000}{178} = 188^\circ,$$

für den Antipoden entsprechend $[\alpha]_D = -188^\circ$. Einen ganz ähnlichen Wert findet man ausgehend von der Drehung der α -l-Fucose, die durch Extrapolation der Messungen von TOLLENS u. RORIVE nach der monomolekularen Rk.-Gleichung zu $[\alpha]_D = -144^\circ$ bestimmt wird. Dann ist für α -l-Fucose:

$$[M]_D = b_{\text{Fucose}} - a_{\text{OH}} = -144 \cdot 164 = -23600,$$

folglich $b_{\text{Fucose}} = -15100$, u. für α -Methyl-l-fucosid:

$$[\alpha]_D = \frac{b_{\text{Fucose}} - a_{\text{OH}}}{178} = -190^\circ.$$

Auch das β -Methylmaltosid von FISCHER n. ARMSTRONG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2885 [1901]) mit $[\alpha]_D = +70^\circ$ ist nicht einheitlich. Denn aus der Drehung der β -Maltose $[M]_D = b_{\text{Maltose}} - a_{\text{OH}} = +118 \cdot 342 = 40400$ erhält man $b_{\text{Maltose}} = +48900$, u. daraus für β -Methylmaltosid:

$$[\alpha]_D = \frac{b_{\text{Maltose}} - a_{\text{Me}}}{356} = +85^\circ.$$

Die Drehung des β -Methylmaltosids läßt sich auch aus der sehr genau bestimmten Drehung des β -Äthylmaltosids (vgl. FISCHER u. KOEGL, LIEBIGS Ann. 436. 219; C. 1924. I. 2103) berechnen, wenn $a_{\text{Ät.}}$ bekannt ist. Aus der Drehung des α -Äthylglucosids $[M]_D = b_{\text{Glucose}} + a_{\text{Ät.}} = 150,9 \cdot 208 = 31,390$ folgt $a_{\text{Ät.}} = 19510$. Die Drehung des β -Methylmaltosids ergibt sich dann wie folgt:

$$[M]_D = b_{\text{Maltose}} - a_{\text{Me}} = (b_{\text{Maltose}} - a_{\text{Ät.}}) + (a_{\text{Ät.}} - a_{\text{Me}}).$$

Daraus folgt $[\alpha]_D = +85^\circ$. — Für das von DITMAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1951 [1902]) aus Acetochlorlactose gewonnene *Methylactosid* vom F. 170–171° ist keine Drehung angegeben. Augenscheinlich liegt die β -Form vor. Für diese berechnet sich $[\alpha]_D = +6^\circ$ ($b_{\text{Lactose}} = 20470$). — Aus der Drehung des *Methyl-l-sorbosids* $[\alpha]_D = -88,7^\circ$ gegenüber der der Sorbose mit $[\alpha] = -43^\circ$ folgt, daß das Sorbosid der α -Reihe angehört, u. für α -l-Sorbose $[\alpha]_D = -40^\circ$. Da Sorbose keine Mutarotation zeigt, mußte also der beobachtete Wert die Drehung der α -Form anzeigen. Es wäre indessen auch noch immer möglich, daß die Mutarotation so schnell abklingt, daß sie nicht zur Beobachtung gelangt u. daß der Zucker selbst eine andere Ringstruktur besitzt wie das Sorbosid.

VIII. *Einige Terpenalkoholglucoside der Glucose, Glucuronsäure, Maltose und Lactose*. Wie BERGMANN u. WOLFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1060; C. 1923. III. 25) gezeigt haben, ist die vom Organismus gebildete l-Menthylglucuronsäure nicht ident. mit der durch Oxydation aus α -l-Menthylglucosid erhaltenen α -l-Menthylglucuronsäure. Es wurde angenommen, daß die beiden Verbb. im Verhältnis von α - u. β -Glucosid zueinander stehen. Die Berechnungen auf Grund des van't Hoff'schen Prinzips der opt. Superposition bestätigen diese Annahme. Bezeichnet man

mit a_{Mth} die Drehung des C-Atoms 1 des Zuckeranteils, mit b_{Glu} die Drehung der restlichen Zuckerkette, mit b_{Glr} die der Restkette der Glucuronsäure, mit c_{Mth} die Drehung des Menthyradikals, so lassen sich die $[M]_D$ folgendermaßen zerlegen. 1. für $\alpha,1$ -Menthylglucosid $[M]_D = 20400 = b_{Glu} + a_{Mth} - c_{Mth}$, 2. für $\beta,1$ -Menthylglucosid $[M]_D = -29800 = b_{Glu} - a_{Mth} - c_{Mth}$, 3. für $\alpha,1$ -Menthylglucuronsäure $[M]_D = 17200 = b_{Glu} + a_{Mth} - c_{Mth}$, 4. für $\beta,1$ -Menthylglucuronsäure $[M]_D = -34700 = b_{Glr} - a_{Mth} - c_{Mth}$. Aus der Differenz von 1 u. 2 erhält man $a_{Mth} = 25100$, aus 3 u. 4 $a_{Mth} = 25950$, also prakt. übereinstimmende Werte, wodurch die obige Auffassung bewiesen wird. Für a_{Mth} wird daher in späteren Berechnungen der Wert 25500 zugrunde gelegt u. zwar für Messungen in *alkoh. Lsg.* Aus der Summe von 1 u. 2 ergibt sich $b_{Glu} - c_{Mth} = -4700$, u. da b_{Glu} für W. u. A. prakt. gleich ist, $c_{Mth} = 16600$. Ganz analog ergibt sich aus den Drehungen des $\beta,1$ -Boranylglucosids von FISCHER u. RASKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1465; C. 1909. I. 1984) mit $[\alpha]_D = -44,6^\circ$ u. des $\beta,1$ -Boranylglucosids von HAMALÄINEN (Biochem. Ztschr. 50. 209; C. 1913. I. 1925) mit $[\alpha]_D = -60,1^\circ$ $c_{Brrn} =$ Drehung des Boranylradikals $= 2450$ u. aus $b_{Glu} - a_{Brrn} = -16550$ $a_{Brrn} = 28400$, gemessen in *alkoh. Lsgg.* Aus der guten Übereinstimmung von a_{Brrn} mit a_{Mth} schließt Vf., daß die beiden Boranylverb. β -Glucoside sind. — Nach dem gleichen Prinzip werden die $[\alpha]_D$ -Werte einiger anderer Menthylglucoside berechnet. (Die Zahlen in () sind Beobachtungswerte.) $\alpha,1$ -Menthylmaltosid $+120^\circ$, $\beta,1$ -Menthylmaltosid $+15^\circ$ ($+14^\circ$), $\alpha,1$ -Menthylactosid $+60^\circ$, $\beta,1$ -Menthylactosid -44° (-38°), $\alpha,1$ -Menthylgentiobiosid $+26^\circ$, $\beta,1$ -Menthylgentiobiosid -78° , $\alpha,1$ -Menthylgentiobiosid $+95^\circ$, $\beta,1$ -Menthylgentiobiosid -9° . — Vf. prüft weiterhin die Frage, ob die von FISCHER u. ZACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 456; C. 1912. I. 999) aus 1,6-Dibrom-2,3,5-triacetyl-d-glucose bereiteten Anhydroglucoside: *Anhydro-1-menthyl-* u. *Anhydro-methylglucosid*, die gleiche Ringstruktur besitzen. Da beide nach ihrer Darst. als β -glucosid. Verb. aufzufassen sind, so gestaltet sich die Berechnung folgendermaßen. Es wird angenommen, daß die Struktur des restlichen Zuckeranteils in beiden Fällen gleich ist u. seine Drehung mit b_X bezeichnet. Aus der Drehung der Menthylverb. $[M]_D = -96,300 = -28800 = b_X - a_{Mth} - c_{Mth}$ folgt dann $b_X = 12900$ (für *alkoh. Lsgg.*). Berechnet man mit diesem Wert die Drehung des Anhydromethylglucosids, so findet man für die β -Form $[\alpha]_D = -32^\circ$, für die α -Form $[\alpha]_D = +178^\circ$, während -137° beobachtet sind. Daraus folgt, daß die beiden Anhydroglucoside in ihrem Zuckeranteil eine verschiedene Ringstruktur haben. — Schließlich weist Vf. darauf hin, daß die *Glucuronsäure* u. ihre Deriv., in denen am C-Atom 1 keine Substituenten haften, in α - u. β -Formen auftreten u. Mutarotation zeigen müßten.

IX. Die Drehung der α -Form des Methylgentiobiosids von Helferich und Becker. Das von HELFERICH u. BECKER (LIEBIGS Ann. 440. 1; C. 1924. II. 2829) synthet. dargestellte Bioseglucosid ist, wie diese Autoren vermuten, α -Methylgentiobiosid, denn die für dieses Glucosid berechnete $[\alpha]_D = +65^\circ$ stimmt mit dem Mittelwert aus den beobachteten Drehung $[\alpha]_D = +64^\circ$ ausgezeichnet überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 265—68. 268—80. 537—43. 872—73. Washington, Bureau of Standards.)
OHLE.

Heinz Ohle und Walter Bourjau, Über Schwefelsäureverbindungen der Zucker (I). (Vgl. Biochem. Ztschr. 131. 607; C. 1923. III. 739.) Die früher aus Acetobromglucose u. Ag_2SO_4 in Pyridin erhaltene Verb. ist, wie neue Analysen u. Mol.-Gew.-Bestst. ergeben haben, das Salz der Tetracetyl-d-glucosido-1-schwefelsäure mit Tetracetyl-d-glucosido-1-pyridiniumhydroxyd. Die Rk., die zur B. dieser Verb. führt, verläuft also in 2 Phasen. 1. 1 Mol. Acetobromglucose u. 1 Mol. Ag_2SO_4 reagieren unter B. des Ag-Salzes des Tetracetylglucosidoschwefelsäurehalbesters u. zwar viel

schneller als die Einlagerung des Pyridins erfolgt. Dieses Salz kann sich mit dem 2. Mol. Acetobromglucose nicht mehr direkt unter Veresterung umsetzen. Dieses 2. Mol. reagiert in bekannter Weise mit Pyridin unter B. von Tetracetyl-d-glucosidopyridiniumbromid, das sich dann mit dem Ag-Salz umsetzt. Eine derartige Rk. konnte bisher bei anderen Halogenverbb. nicht verifiziert werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 721—23. Berlin, I. Chem. Inst. der Univ.) OHLE.

C. N. Riiber und V. Esp, *Lösungsvolumen und Refraktionskonstante der Fructose*. (V. Mitteilung über Mutarotation.) (IV. vgl. S. 220.) Die Änderungen des Vol. u. des Brechungsvermögens während der Mutarotation der Fructose verlaufen ganz anders als bei der Glucose. Das Vol. nimmt wie bei der α -Glucose zu, doch ist diese Änderung ca. 6mal größer. Während der Brechungsindex bei der Glucose steigt, fällt er bei der Fructose u. zwar um soviel, daß die Refraktionskonstante $\frac{n-1}{d} \cdot m$ fast konstant bleibt. Während sich bei der Mutarotation der α -Glucose Wärme entwickelt, wird bei der Mutarotation der kristallisierten Fructose ca. die 8fache Wärmemenge absorbiert. — Die Änderung der Drehung, des Vol., des Brechungsvermögens u. der Temp. während der Mutarotation verläuft nach derselben logarithm. Gleichung u. zwar ist die Geschwindigkeitskonstante in allen Fällen fast die gleiche: nach der dilatometr. Methode 0,0839, nach der interferometr. 0,0862 nach der calorimetr. 0,0850, nach der polarimetr. 0,0824 (für vollständig verlaufende Rk. u. mit gewöhnlichen Logarithmen berechnet).

Die Isolierung der α -Fructose gelang nicht, doch zeigte sich, daß in der vorsichtig hergestellten u. rasch abgekühlten Schmelze die α -Form in größerer Menge vorhanden ist als in einer alten wss. Lsg., denn in der wss. Lsg. der Schmelze steigt $[\alpha]_D$ von $-63,6^\circ$ auf $-92,3^\circ$, gleichzeitig verkleinert sich das Vol., vergrößert sich der Brechungsindex u. entwickelt sich Wärme. Die Geschwindigkeitskonstante $k_\alpha = 0,0862$ (polarimetr. best. u. nach der Formel für vollständig verlaufende monomolekulare Rkk. berechnet) sollte theoret. $= k_\beta$ (vgl. oben) sein. Der etwas größere Wert von k_α wird durch Verunreinigungen mit Alkalispuren u. durch geringe Zers. während des Schmelzens erklärt. Auch die amorphe Schmelze geht bei Zimmertemp. allmählich wieder in β -Fructose über u. zwar nach derselben logarithm. Gleichung, aber weit langsamer als in wss. Lsg. — Vff. finden für eine alte 10%ig. wss. Lsg. von Fructose D_{20} 1,038503 u. daraus für \rightleftharpoons Fructose $v_\infty = 110,454$ ml, für eine 10%ig. wss. Lsg. von β -Fructose D_{20} 1,039441 u. $v_\infty = 108,889$ ml. Für unendliche Verd. berechnet sich $v_{m\infty} = 110,026$ ml bzw. 108,445 ml. Für eine 10%ig. wss. Lsg. von \rightleftharpoons Fructose findet man $n_D^{20} = 1,3476229$, daraus $M = 62,17$, für β -Fructose $n_D^{20} = 1,3479130$ u. $M = 62,13$ u. für unendliche Verd. für \rightleftharpoons Fructose $M_\infty = 62,03$, für β -Fructose $M_\infty = 61,98$. Was die Genauigkeit der Werte anbelangt, so ist zu berücksichtigen, daß die Berechnungen auf einer weitgehenden Extrapolation beruhen. Man kann mit den Beobachtungen erst beginnen, nachdem schon mehr als die Hälfte der Änderungen stattgefunden hat. Man verfügt also über keinen experimentellen Beweis dafür, daß die Änderungen in dem nicht verfolgbaren 1. Abschnitt nach dem gleichen Gesetz verlaufen wie im Meßbereich. — Während sich für die Änderungen in wss. Lsg. eine Halbierungsperiode von ca. 3,5 Min. ergibt, fand E. BERNER für die amorphe Schmelze u. für die Änderungen im festen Zustand eine Halbierungszeit von 5 Tagen (polarimetr. best.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 737—46. Drontheim, Techn. Hochschule.) OHLE.

K. Freudenberg, H. v. Hochstetter und H. Engels, *Einige Derivate der Maltose und Glucose*. Die früher (vgl. FREUDENBERG u. IVERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 55. 932; C. 1922. I. 1197) aus Octacetylmaltose u. äth. HCl erhaltene *Acetochlormaltose* vom F. 112—114° erweist sich als eine neue *Heptacetylchlormaltose*, die von

Feuchtigkeit sehr schnell in Heptacetylmaltose umgewandelt wird. Das daraus über das Heptacetylmethylmaltosid gewonnene *Methylmaltosid* ist mit β -Methylmaltosid nicht ident. Die äußerst leichte Spaltbarkeit desselben läßt das Vorliegen eines γ -Glucosids vermuten. Die neue Heptacetylchloromaltose liefert in analoger Weise ein amorphes *Athylmaltosid* u. mit Ag-Acetat eine sirupöse Octacetylmaltose (?). — Die Na-Verb. der *Diacetonglucose* läßt sich mit Benzyl- u. Allylbromid zu den entsprechenden öligen Äthern umsetzen, die bei der Hydrolyse den 3-Benzyl- u. 3-Allyläther der Glucose liefern. Beide krystallisieren gut, werden von Säuren schwer hydrolysiert, reduzieren Fehlingsche Lsg. u. geben krystallisierte Osazone.

Versuche. Die Darst. von *Octacetylmaltose* nach BRIGL u. MISTELE (Ztschr. f. physiol. Ch. 126. 125; C. 1923. III. 26) wird in einigen Punkten abgeändert. Ausbeute aus 50 g Maltose 60 g. — *Heptacetylchloromaltose*, $C_{26}H_{35}O_{17}Cl$, 8 g bei 78° im Vakuum getrockneter Octacetylmaltose in 16 ccm abs. Bzl. werden in einer Druckflasche bei -10° mit 100 ccm völlig wasserfreier, bei 0° gesätt. HCl versetzt, 4 Stdn. bei Zimmertemp. belassen, bis die Krystallisation der Cl-Verb. beginnt, dann 3 Stdn. in Eis, rasch abgesaugt, mit 20 ccm eiskaltem CCl_4 , dann mit 20 ccm abs. Ä. gewaschen, über NaOH getrocknet. Ist nicht umkrystallisierbar. F. 112—114°. Mit feuchtem Pyridin oder Bzl. entsteht daraus *Heptacetylmaltose* vom F. 178—179°. — *Heptacetylmethylmaltosid*, $C_{27}H_{35}O_{18}$, aus der Cl-Verb. mit CH_3OH u. Ag_2CO_3 in Ggw. von Pyridin. Aus CH_3OH große, sternförmige Krystalle vom F. 163—164°, $[\alpha]_{578} = +101,5^{\circ}$ (C_2Cl_4), unl. in W., wl. in A., Ä., ll. in Aceton, Essigester, Chlf. — *Methylmaltosid*, $C_{13}H_{24}O_{11}$, aus der Acetylverb. mit fl. NH_3 48 Stdn. bei 20° , das Acetamid durch Fällen aus CH_3OH mit Ä. entfernt. Sirup $[\alpha]_{578} = +117,12^{\circ}$ (W.). Regeneriert bei der Acetylierung mit Acetanhydrid in Ggw. von Pyridin das Heptacetylmethylmaltosid vom F. 163°. — *Heptacetyläthylmaltosid*, $C_{28}H_{40}O_{18}$, F. 142—143°. — *Athylmaltosid*, $C_{14}H_{26}O_{11}$, Sirup. — (1,2)(5,6)-*Diaceton-3-benzylglucose* (1,4), $C_{19}H_{26}O_8$, zähes Öl vom $\text{Kp}_{0,2-0,3} 165-169^{\circ}$, $[\alpha]_{578} = -26,9^{\circ}$ (A.), unl. in W., sonst ll. — *3-Benzylglucose*, $C_{13}H_{18}O_6$, durch Hydrolyse der Acetonverb. mit 20 ccm CH_3OH u. 10 ccm n. H_2SO_4 4 Stdn. bei 70° . Aus Essigester, dann aus Aceton, F. 127—128°, $[\alpha]_{578} = +29,1^{\circ}$ (W.), ll. in W. u. A. — *Osazon* aus A. mit W. Nadeln vom F. 149—150°. — (1,2)(5,6)-*Diaceton-3-allylglucose* (1,4), $C_{15}H_{24}O_8$, dünnflüssiges Öl vom $\text{Kp}_2 133^{\circ}$, $[\alpha]_{578} = -21,01^{\circ}$ (C_2Cl_4). — *3-Allylglucose*, $C_9H_{16}O_6$, aus A. + Essigester (1 : 3), F. 131°. $[\alpha]_{578} = +37,15^{\circ}$ (W.), ll. in W. u. A., wl. in Aceton u. Essigester. — *Osazon*, aus 30%ig. A. gelbe Nadeln vom F. 145°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 666—71. Karlsruhe, Techn. Hochschule.)

OHLE.

A. Kovache und E. Tricot, *Versuche zur Darstellung von synthetischem Benzol durch Kondensation von Acetylen unter dem Einfluß der Wärme*. In der ersten Versuchsreihe wurde ein Gasstrom von *Acetylen* durch eine mit Quarz- u. Porzellanstücken gefüllte Quarzröhre geleitet, die auf 700° erhitzt war. 474 l *Acetylen* geben 99,5 g einer Fl., aus der 31,5 g *Bzl.* extrahiert werden konnten. Aus gasförmigen Bestandteilen konnten außerdem noch 26,3 g *Bzl.* als *Dinitrobenzol* gewonnen werden. Der Vorgang in der Röhre unter diesen Bedingungen läuft in zwei Richtungen, von denen eine zur Kondensation führt, die andere zum Zerfall in C u. H. — In weiteren Verss. benutzten Vff. ein Porzellanrohr, das angefüllt war mit akt. Kohle oder anderen katalyt. wirkenden Substanzen u. auf 650° erhitzt wurde. Der Kohleniederschlag, der sich im Laufe der Rk. bildet, wirkte förderlich auf den Gang der Kondensation. Wenn das Gas erwärmt wird ohne Füllung der Röhre, so sind die Resultate wesentlich schlechter. Demnach scheint die Füllung der Zers. des Gases entgegenzuwirken. — Wenn die Temp. soweit herabgesetzt wird, daß sie eben ausreicht, um die Kondensation in Gang zu bringen, so ist der Betrag des gebildeten *Bzl.* recht gering u. wächst nur mit steigender Temp. Die

Verss. in dieser Richtung waren ohne den gewünschten Erfolg. (Chimie et Industrie 13. 361—72.)

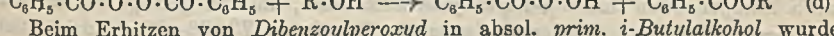
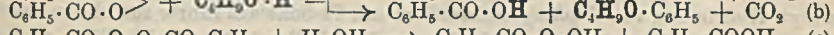
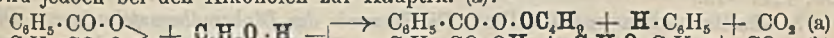
HORST.

H. van Erp, Vereinfachte Darstellung einiger organischer Präparate. II. Mitteilung: Chlorchinon. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 217; C. 1923. I. 650.) Dibrom-2,6-chinon läßt sich nach dem Schema Dibrom-2,6-nitro-4-phenol \rightarrow Dibrom-2,6-amino-4-phenol \rightarrow Dibrom-2,6-chinon leicht darst., ohne daß hierbei die mittlere Stufe für sich abgesondert zu werden braucht (vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 284; C. 1912. I. 130). Das Verf. läßt sich auf Chlor-2- u. Dichlor-2,6-nitro-4-phenol ausdehnen. — Versuche: Chlorchinon, $C_6H_3O_2Cl$, aus Chlor-2-nitro-4-phenol mit Zn, Essigsäure u. SO_2 . Hellgelbe Krystalle, aus h. A. + W., F. 56—56,5° (korr.). Als Nebenprod. entsteht Chlorhydrochinon, aus Bzl., F. 105,5° (korr.); Diacetylderiv., aus A., F. 70,5° (korr.). — Dichlor-2,6-chinon, B. ebenso aus Dichlor-2,6-nitro-4-phenol; aus A., hellgelb, F. 121° (korr.). Gibt mit SO_2 Dichlor-2,6-hydrochinon, F. 161—162° (korr.); Diacetylderiv., F. 75,5° (korr.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 663—65. Haarlem.)

BUSCH.

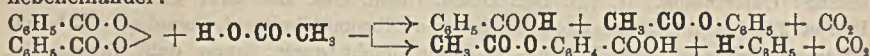
H. Gelissen und P. H. Hermans, Über neue Synthesen mittels organischer Peroxyde. IV.—VI. Mitt. (III. vgl. S. 1979.) IV. Die Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Diphenyl. Beim Erhitzen von Dibenzoylperoxyd u. Diphenyl auf dem Wasserbade finden vermutlich auch die auf S. 1595 angeführten Rkk. II. u. III. statt, die nicht fettgedruckt sind, denn es konnte die B. von Benzol nachgewiesen werden, daneben Terphenyl u. Quaterphenyl, nicht dagegen Oxydiphenyl. — Die Ausbeute an Polyphenylen läßt sich steigern, wenn die Temp. der Einw. gemäßigt wird. Durch Erhitzen des Peroxyds mit Bzl.-Diphenylmischungen konnten bessere Ausbeuten nicht erhalten werden.

V. Die Einwirkung von Dibenzoylperoxyd auf Alkohole. Alkohole reagieren mit dem Dibenzoylperoxyd nach dem gleichen Schema wie aromat. KW-stoffe. Vollständig untersucht wurde die Rk. mit dem prim. i-Butylalkohol. Die Nebenrk. wird jedoch bei den Alkoholen zur Hauptrk. (a):



Beim Erhitzen von Dibenzoylperoxyd in absol. prim. i-Butylalkohol wurden folgende Reaktionsprodd. erhalten, deren Aufarbeitung u. Unters. aus dem Original zu ersehen ist. Der Benzopersäureisobutylester selbst ist im Rk.-Prod. nicht mehr enthalten, sondern sein Umlagerungsprod., ein Gemisch von o- u. p-i-Butoxybenzoesäure, daneben Salicylsäureester, der wohl ebenfalls durch Umlagerung aus dem Persäureester entstanden ist. Benzol wurde reichlich nachgewiesen. Die zweite Rk. b verläuft, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Grade. Nach Behandlung mit $AlCl_3$ konnten Spuren von Phenol nachgewiesen werden, was auf Ggw. von i-Butyläther hindeuten kann. Da bedeutend weniger CO_2 als bei der Rk. mit aromat. KW-stoffen gefunden wurde, dürften die Alkohole ebenso wie W. nach Rk. c nach Rk. d reagieren. Die gebildete Persäure oxydiert dann den überschüssigen Alkohol zu Aldehyd u. geht selbst in Benzoesäure über; es ließen sich auch i-Butylaldehyd u. Benzoesäureisobutylester nachweisen. Das bei der Oxydation des Alkohols durch die Persäure gebildete W. wird dann infolge Rk. c wegen B. von Benzopersäure eine weitere Oxydation des Alkohols beschleunigen. Weiter wurde p-Phenylbenzoesäure isoliert, wohl ein Zersetzungsprod. des Dibenzoylperoxyds selbst. — Bei der Einw. des Dibenzoylperoxyds auf sd. absol. Äthylalkohol wurde die B. von CO_2 , Acetaldehyd, Bzl. u. Benzoesäureäthylester nachgewiesen, was auf den gleichen Reaktionsverlauf wie beim i-Butylalkohol hindeutet. — Methylalkohol wird bei seinem Kp. nicht oder nur langsam angegriffen.

VI. Die Einwirkung des Dibenzoylperoxyds auf Essigsäure. Auch Säuren reagieren bis zu einem gewissen Grade mit Dibenzoylperoxyd nach dem R.H.-Schema. Beim Erhitzen von Dibenzoylperoxyd mit Eg. verlaufen folgende Rkk. nebeneinander:



Es wurde die B. von Benzol, Phenylacetat, Benzoesäure u. nach Verseifung des zuerst gebildeten Acetylderiv. Salicylsäure beobachtet, außerdem *p*-Phenylbenzoesäure, Diphenyl u. Phenylacetat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 764—65. 765—70. 770—72. Deventer-Delft.)

BUSCH.

A. Mailhe, Über die katalytische Zersetzung der Säurechloride. (Vgl. S. 2068.) Falls in analoger Weise wie bei Aldehyden (vgl. SABATIER u. SENDERENS, Ann. Chim. et Phys. [8] 4. 474 [1905]) unter dem Einfluß metall. Katalysatoren bei hoher Temp. eine Zers. der Säurechloride nach der Rk.: $\text{RCOCl} = \text{CO} + \text{RCl}$ eintreten würde, so war damit zu rechnen, daß man die Verbb. RCl unzers. nur aus aromat. Säurechloriden, aus aliphat. dagegen ihre Zers.-Prodd., HCl u. Olefin, erhalten würde. Die Verss. haben diese Vermutung bestätigt. Die Dämpfe der Säurechloride wurden über auf 420° erhitztes, schwach aktives Ni geleitet u. das erhaltene Gasgemisch analysiert. Es enthielt bei den aliphat. Säurechloriden (ausgenommen Acetylchlorid) außer reichlich HCl ca. 1% CO_2 , 40—50% CO , 36% C_nH_{2n} , 10—17% CH_4 u. 3 bis 6% H . An Olefinen lieferten: *i*-Valerylchlorid hauptsächlich *i*-Butylen, daneben wenig Propylen, entstanden durch Abspaltung von CH_2 aus ersterem; *i*-Butyrylchlorid nur Propylen; Propionylchlorid nur Äthylen. Acetylchlorid gab ein aus 62% CO u. 32% H bestehendes Gasgemisch. Beim Benzoylchlorid enthielt das Gasgemisch 97% CO , 1% CO_2 u. 2% H ; die kondensierte Fl. lieferte außer Spuren Benzol 50% Chlorbenzol, 40% unverändertes Säurechlorid u. etwas Benzil, offenbar gebildet durch partielle Hydrierung des Säurechlorids. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1111—13.)

LINDENBAUM.

A. Madinaveitia und I. Ribas, Die Isomerie der Diphenylbernsteinsäuren. Die katalyt. Hydrierung von Diphenylmaleinsäure mit Pt-Schwarz führte sowohl in saurer wie in neutraler Lsg. überwiegend, im zweiten Falle fast ausschließlich zu der durch Kompensation inakt. β -Diphenylbernsteinsäure, in weit geringerem Maße zu dem racem. Isomeren. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 96—99. Madrid, Junta para Ampliación de Estudios.)

SPIEGEL.

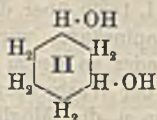
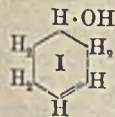
Louis-Jacques Simon, Über den Zusammenhang der Struktur der ungesättigten Monocarbonsäuren mit ihrer Chromschwefelsäureoxydation. (Vgl. S. 1890.) Eine Anzahl ungesätt. Monocarbonsäuren von verschiedenartiger Struktur wurde hinsichtlich ihres Verh. bei der Oxydation mit $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ bzw. $\text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, also nach der Methode der „vergleichenden Chromschwefelsäureoxydation“, untersucht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten, die wieder nach der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 1070; C. 1923. II. 659) angegebenen Formel zusammengestellt ist.

1. Säuren mit der Gruppe $\text{CH}_2 : \text{C}$. Hier sollte $\Delta = 0$ sein (vgl. S. 1890). Für die Salze der Acrylsäure trifft dies zu. Daß für die γ, δ -Pentensäure (Allylessigsäure) $\Delta = 1$ gefunden wurde, ist mit der Neigung dieser Säure zur Umlagerung in ein γ -Lacton zu erklären; letzteres verhält sich bei der Oxydation wie die entsprechende gesätt. Säure, für welche $\Delta = 1$ gefunden wurde (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 167; C. 1923. II. 73). Der für die Undecylensäure gefundene Wert $\Delta = 1,16$ läßt mit Sicherheit schließen, daß die übliche Formel $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ durch $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zu ersetzen ist. — 2. Säuren mit der Gruppe $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}$. Da sie als Zwischenprodd. eine Dicarbonsäure ($\Delta = 0$) u. Essigsäure liefern, so müssen sie sich wie gesätt. Säuren mit der gleichen C-Zahl

Substanz	C ₁ durch CrO ₃	C ₂ durch Ag ₂ Cr ₂ O ₇	Berechneter Wert	Δ
Aerylsaures Na	38,26—39,1	39,9—40,5	38,29	0
„ Ag	19,4—19,74	20,0; 20,1	20,1	0
„ Pb	19,14; 20,06	20,3; 20,5	20,6	0
Crotonsäure	41,82	55,49	55,8	1
Crotonsäuremethylester	43,77; 43,8	58,8; 59,1	60	1,1
Crotonsäureäthylester	27,1; 26,8	63,3; 63,6	63,15	3,1
α,β -Pentensäure	51,3; 51,5	60,1; 59,9	60	0,7
α,β -Pentensaures Ag	24,2; 24,4	29,1; 29,8	29	0,8
γ,δ -Pentensäure	47,1—50,1	59,6—60,2	60	1
γ,δ -Pentensäuremethylester	55; 54,95	62,6; 63,1	63,15	0,8
Dimethylacrylsäure	41,8; 42,1	60,1; 60,4	60	1,5
Tiglylsäure	35,9—36,3	59,9; 60,1	60	2
Tiglylsäuremethylester	41,9; 42,1	63,2	63,16	2
Undecylensäure	64,4; 63,85	71,25; 71,3	71,74	1,16
Undecylensaures Ba	48,7—49,29	52,14—52,5	52,44	0,7
Zimtsäure	73,3; 73,2	72,91; 72,67	72,97	0
Zimtsäuremethylester	73,1; 73,8	73,75—74	74,07	0

verhalten, was auch zutrifft. — 3. Säuren mit seitenständigem CH₃. Die Werte für Δ sind mehr oder weniger erhöht, je nach Art der Oxydationszwischenprod. (*Dimethylacrylsäure*, *Tiglylsäure*). — 4. *Zimtsäure*. $\Delta = 0$, entsprechend den Zwischenprod.: *Zimtsäure* u. *Oxalsäure*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 833—36.) LI.

J. B. Senderens, *Darstellung der cyclo-Hexenole durch katalytische Dehydratation der cyclo-Hexandiole*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1183; C. 1924. I. 1367.) Bei der l. c. gegebenen Versuchsanordnung wird neben den cyclo-Hexadienen stets ein gewisser Rückstand erhalten, in dem Vf. das bereits von BAEYER (LIEBIGS Ann. 278. 97 [1894]) beschriebene Δ_2 -cyclo-Hexenol (I) erkannt hat. Dasselbe entsteht in größerer Menge u. wird sogar zum Hauptprod., wenn das Rk-Gemisch aus einer Retorte mit direkt anschließendem Kühler dest. wird. Ein Gemisch von 100 g *Chinit* u. 3 cem H₂SO₄, 3H₂O, das bei 150° zu sd. beginnt, lieferte ein Rk-Prod., von dem 200 cem durch Fraktionieren 108 cem reines cyclo-Hexenol gaben. Schwach ölige, ähnlich wie cyclo-Hexen riechende Fl., Kp.₇₆₀ 165 bis 166°, D.¹⁰ 0,993. Gibt in A. mit einem Tropfen konz. H₂SO₄ eine gelbe Färbung, entfärbt KMnO₄. Geht beim Erhitzen mit H₂SO₄, 3H₂O völlig in das l. c. beschriebene cyclo-Hexadiengemisch über. *Phenylurethan*, aus dem Komponenten auf dem Sandbad, Nadeln aus PAe., F. 79°.



l. in A., Ä., Bzn. *Acetat*, angenehm riechende Fl., Kp. 178—180° (korr.) unter schwacher Zers., gibt in A. mit konz. H₂SO₄ eine schwach gelbe Färbung. — *Resorcin* (II) liefert bei der gleichen Behandlung außer dem cyclo-Hexadiengemisch ebenfalls nur I, obwohl theoret. auch das Δ_2 -Isomere entstehen könnte. — Aus *Brenzcatechit* konnte ein cyclo-Hexenol nicht erhalten werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 790—93.) LINDENBAUM.

Henry Burgess und Thomas Martin Lowry, *Neue Halogenderivate von Campher*. VI. β -Bromcampher- α -sulfonsäure. — VII. *Die Konstitution der Reichler'schen Reihen der Camphersulfonsäuren, Untersuchungen über Chlorsulfoxyde*. (V. vgl. S. 499.) VI: β -Bromcampher wird mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid u. konz. H₂SO₄ versetzt bei 30—40° eine Woche stehen gelassen, dann 2 Stdn. erhitzt u. in Eis gegossen. Das Ca-Salz der β -Bromcampher- α -sulfonsäure, C₁₀H₁₄OBr·SO₃H,

wird in farblosen, rhomb. Blättchen (aus $\text{CH}_3\text{-OH}$ u. A.) gewonnen. Das *K*-Salz krystallisiert in farblosen Nadeln. — Das *K*-Salz wird beim Schütteln mit trockenem PCl_5 auf dem Wasserbad in trockener Flasche flüssig u. wird nach 15 Min. heftig mit gepulvertem Eis geschüttelt. Der hellbraune feste Körper wird abfiltriert; er krystallisiert aus A. in langen kompakten Krystallen, die bei 93° erweichen u. bei 97° geschmolzen sind. Das so gewonnene β -Bromcampher- α -sulfonylchlorid, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OBr}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$, ist in reinem Zustand relativ stabil. Es wurden die krystallograph. u. opt. Daten gemessen. — β -Bromcampher- α -sulfonsäureamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NBrS}$, F. $100\text{--}102^\circ$ (aus Ä.) wird durch Einleiten von NH_3 in die frisch bereitete Chl.-Lsg. des Säurechlorids gewonnen. Es wurde versucht, eine Anhydroverb. durch Vermischen mit konz. HCl oder durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu isolieren. Dies gelang nicht. Im letzteren Falle konnten nach 4-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad Krystalle gewonnen werden, die nach Zus. dem Acetyl- β -bromcampher- α -sulfonsäureamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{NBrS}$, (Druckfehler im Original) entsprachen. Die Verb. ist wl. in den meisten Lösungsm. u. bildet kleine kompakte orthorhomb. Krystalle aus Aceton vom F. 217° (Zers.). Krystallograph. u. physikal. Eigenschaften sind tabellar. wiedergegeben. Die Zers. des Sulfonylchlorids führt zu einem Gemisch von α, β - u. α', β -Dibromcampher. — Die Bromierung von β -Bromcampher- α -sulfonsäureamid mit Br in einer Lsg. von Eg. unter Kochen am Rückfluß (4 Stdn.) führt zu α, β -Dibromcampher, F. $112\text{--}114^\circ$. — Kochen des Gemisches von Acetyl- β -bromcampher- α -sulfonamid mit Br in Eg. (5 Stdn. am Rückfluß) liefert α', β -Dibromcampher- α -sulfonamid, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NBr}_2\text{S}$, in farblosen Prismen (F. 145° aus Bz.-Lsg.). — β -Bromcampherchinon, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$, gelbe Prismen vom F. 122° (weich 115°) aus A., werden bei der Krystallisation der vorigen Verb. in geringer Menge gewonnen. Die Darst. in größerer Menge durch Verseifung des Dibromsulfonamids führte lediglich zu einer gelben Lsg., aus der jedoch die Abscheidung nicht gelang. Das β -Bromcampherchinon hat einen charakterist. Geruch, der von dem des Campherchinons verschieden ist. Das Absorptionsspektrum in alkoh. Lsg. gab eine Bande von gleicher Wellenlänge als Campherchinon. Weitere Oxydation führte zu dem bei 143° schm. β -Bromcamphersäureanhydrid. — Die hier beschriebenen Sulfonsäureverb. zeigen, daß die Sulfonsäuregruppe nur dann die α -Stellung aufsucht, wenn die besetzte β -Stellung dazu zwingt, einen anderen Platz im Mol. aufzusuchen.

VII. Im Anschluß an die Unterss. von WEDEKIND, SCHENK u. STUSSER (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 633; C. 1923. I. 1322) über die Konst. der REYCHLERschen Säure u. deren Überführung in Ketopinsäure, wird die Frage aufgeworfen, ob die Substitution an der Methylgruppe oder an einem C-Atom des Ringes stattfindet. Es wird der Mechanismus der Rk. der Wasserabspaltung aus den Campher-sulfonylchloriden zu Campher-*m*-sulfoxyden u. die Möglichkeit einer Wanderung hierbei besprochen. Zur Nachprüfung der Wedekindschen Auffassungen stellen Vff. ein α -Bromcampher- π -chlorsulfoxyd dar, das sie aus dem NH_4 -Salze der α -Bromcampher- π -sulfonsäure gewinnen. Durch Oxydation mit HNO_3 entsteht aus dem Sulfoxyd eine Tricarbonsäure u. ein Anhydrid. Die Beobachtungen bzgl. der Rotation, die ohne Änderung blieb, lassen den Schluß zu, daß sowohl das Halogen in β -Bromcampher als auch die Sulfonsäuregruppe in der Reychlerschen Säure in der Methylgruppe (10 Stellung) sitzen müssen. Allerdings vernißt man jede Rk., die der Konfiguration — CH_2Br entsprechen würde, wie etwa Übergang zum primären Alkohol. Selbst bei der Annahme, daß die β -Reihe alles 10-Derivv. vorstellen, bleiben Schwierigkeiten übrig, die der jetzigen Formulierung noch anhaften. — α -Bromcampher- π -chlorsulfoxyd, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrO}\cdot\text{CCl}:\text{S}:\text{O}$, körnige, braunrote M., F. $158\text{--}159^\circ$, aus Aceton in hexagonalen Platten krystallisierend; Darst. aus α -Bromcampher- π -sulfonylchlorid u. trockenem Pyridin nach WEDEKIND (l. c.). —

Die Oxydation mit HNO_3 (1,4) durch 14stdg. Erhitzen am Rückfluß führt zu *trans-Camphtricarbonsäure*, F. 194—195°, aus Bzl.-Chlf. u. Ä. — Das *Anhydrid*, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhalten, kristallisiert aus Ä. in Blättchen. F. 252 bis 254°. Ein Nebenprod. aus dem Bzl.-Extrakt (F. 202° unter Zers.) ist seiner Konst. nach noch unaufgeklärt. — Die Verss., aus *o-Toluolsulfonylchlorid* durch $1\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen mit trockenem Piperidin Toluol-*o*-chlorsulfoxyd darzustellen, verliefen ohne Erfolg. (Journ. Chem. Soc. London 127. 271—83. Cambridge, Univ.)

HORST.

W. Karandjew, *Über die kristallinische Form und die optischen Eigenschaften des Cadinylsulfochlorids*. Die Substanz wurde von N. LEPESCHKIN aus *Cadinen* mittels konz. H_2SO_4 gewonnen; ihre Bruttoformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{SCl}$. Sie bildet monokline Kristalle, $a:b:c = 1,4665:1:1,2254$, $\beta = 98^\circ 42'$. Spaltbarkeit nach der Fläche {110}. Die Ebene der opt. Achsen ist parallel (010). Die Hauptbrechungsindices: $\alpha = 1,5028$, $\beta = 1,6162$, $\gamma = 1,7530$ für D-Linie, $\alpha = 1,5110$, $\beta = 1,6350$, $\gamma = 1,7856$ für F-Linie. — F. der Substanz war: 101—102°. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1915. 1919—26. Moskau, Frauenhochsch.)

BIKERMAN.

J. Pascual und J. Cerezo, *Über das Benzylbenzoin*. Vff. verwerfen die zuletzt von BANÚS u. VILA (Anales soc. espanola Fis. Quim. 22. 262; C. 1924. I. 2142) angenommene Ätherformel u. kommen auf die früher u. neuerdings auch von SCHEUING u. HENSLE (LIEBIGS Ann. 440. 83; C. 1924. I. 2748) angenommene Carbinolformel, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, zurück aus folgenden Gründen: Das Benzylbenzoin gibt mit Essigsäure + H_2SO_4 *Benzal- u. i-Benzaldeoxybenzoin*, mit HJ *Benzyldeoxybenzoin*, erleidet durch KOH in $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ Säurespaltung unter B. von *Benzoessäure* u. *Toluylenhydrat* u. verwandelt sich durch Essigsäure + HBr wahrscheinlich in das *Brombenzyldeoxybenzoin*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (vgl. THIELE u. RUGGLI, LIEBIGS Ann. 393. 75; C. 1912. II. 1771). — Die früher (l. c.) erwähnte *Darst. des Benzylbenzoin*s aus dem bei Behandlung von Benzoin in absol. A. mit K-Amalgam entstehenden Prod., das nicht isoliert wird, u. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, die gute Ausbeuten gibt, wird näher beschrieben. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 76—78. Salamanca, Univ.)

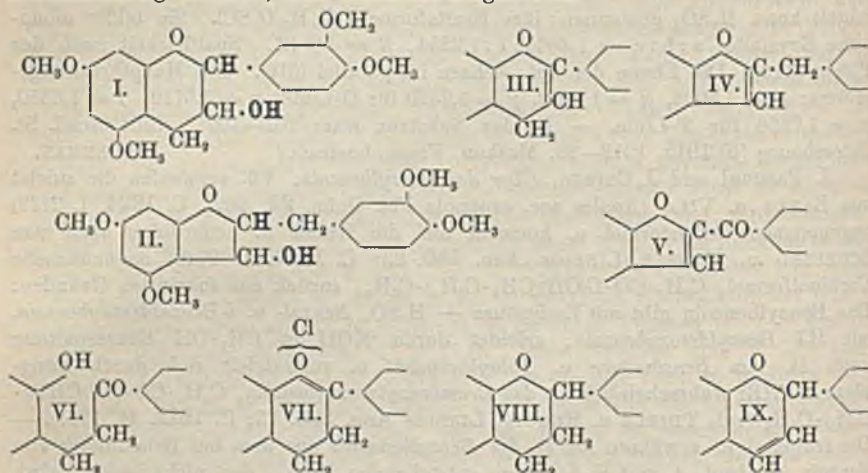
SPIEGEL.

J. Banedo und A. León, *Hydrierung der Ortobiphenylcarbonsäure*. Mit Pt-Schwarz in der Kälte wurde bei direkter vollständiger Hydrierung in Eg. eine *Perhydro-o-biphenylcarbonsäure*, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2$, vom F. 89—90° (aus verd. J.A.), Kp.₄₈ 215°, erhalten. *Chlorid*, mit SOCl_2 dargestellt, fl., Kp.₂₂ 160—161°. *Amid*, Krystalle (aus Gasolin oder CH_2O), F. 147—148°. — Red. mit Na u. Amylalkohol oder partielle Red. mit Pt lieferte eine *Hexahydro-o-biphenylcarbonsäure*, Krystalle (aus Gasolin), F. 103 bis 105° bezw. 102—103°. — Bei weiterer katalyt. Red. der vorhergehenden entsteht eine *zweite Perhydro-o-biphenylcarbonsäure*, F. 69° (aus A.). (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 113—17. Madrid, Junta para Ampliación de Estudios.)

SPIEGEL.

Karl Freudenberg, Hans Fikentscher und Wilhelm Wenner, *Die Konstitution des Catechins*. 19. Mitt. über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen. (18. vgl. FREUDENBERG, FIKENTSCHE u. HARDER, S. 1210.) Nach den bisherigen Ergebnissen ist für *Tetramethylcatechin* u. *-epicatechin* noch zwischen den Formeln I. u. II. zu entscheiden; bei dem ersten befinden sich die fett gedruckten Elemente des W. in *trans*-, bei dem zweiten in *cis*-Stellung. Für *Tetramethylhydroepicatechin* kommt danach Formel III. oder IV. in Betracht. Durch Synthese von IV., das sich vom *Epicatechin*deriv. als verschieden erwies, wurde für letzteres zugunsten von III. entschieden. Daß diese Formel eines *5,7,3',4'-Tetramethoxyflavens* zutrifft, konnte auch direkt bewiesen werden: Das *Epicatechin*deriv. nimmt $1\text{H}_2\text{O}$ auf unter B. des Hydrochalkons VI., das ebenfalls synthet. gewonnen wurde u. sich dadurch auszeichnet, daß es in indifferenten Lösungsm. ein scharlachrotes Chlorhydrat liefert. Letzteres kann auch direkt aus III. erhalten werden u. wird am besten

nach VII. formuliert; es läßt sich zu VIII. hydrieren, ident. mit *Tetramethyl-desoxyepicatechin* (18. Mitt.). — Tetramethylcatechin u. -epicatechin haben nun endgültig Formel I. — *Tetramethylanhydrocatechin* ist mit III. strukturisomer u. wahrscheinlich durch Ringverengerung zustande gekommen. Die reduktive Aufspaltung der beiden isomeren Anhydroverbb. führt ebenfalls zu isomeren Prodd. — Die B. des 3,4-Dimethoxyphenylpyrazolins aus I. (vgl. FREUDENBERG, ORTHNER u. FIKENTSCHER, LIEBIGS Ann. 436. 286; C. 1924. I. 2598) erklärt sich durch Annahme der Zwischenstufe IX. — Auf die nahe konstitutive Verwandtschaft des *Catechins* bezw. *Epicatechins* mit dem *Cyanidinchlorid*, die einen pflanzenphysiolog. Zusammenhang offenbart, wird besonders hingewiesen.



2-[3',4'-Dimethoxybenzoyl]-4,6-dimethoxycumaron, $C_{19}H_{18}O_6$ (V.). Aus Phloroglucinaldehyddimethyläther (für diesen wird eine bessere Darst. angegeben), ω -Bromacetoveratrol u. K_2CO_3 in wenig sd. A. Nach Fällen mit W. u. Auskochen mit A. gelbliche Krystalle aus Eg., dann Chlf.- CH_3OH , F. 166°. — 2-[3',4'-Dimethoxybenzyl]-4,6-dimethoxycumaron, $C_{19}H_{20}O_6$ (IV.). Aus dem vorigen mit Na in sd. Amylalkohol. Nadeln aus A., F. 91—92°. H_2SO_4 -Lsg. tiefrotviolett. Gegen weitere Red. sehr beständig. Mit überschüssigem Br in Eg. oder Chlf., $KMnO_4$ oder PCl_5 in Bzl. intensive Blaufärbung. — Bromderiv., $C_{19}H_{18}O_6Br$. Mit 1 Mol. Br in Eg. oder Chlf. Nadelchen aus Eg. + W., F. 141—142° (Zers.). — Aus der alkal. Mutterlauge von IV. wurde mit Säure ein Prod. gefällt, das, nochmals mit Na u. A. reduziert, als 2-Oxy-4,6,3',4'-tetramethoxy- α,γ -diphenylpropan in Form seines *p*-Nitrobenzoats (vgl. FREUDENBERG u. COHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2129; C. 1923. III. 1620) identifiziert wurde. Damit ist die Synthese auch dieser Verb. verwirklicht. — [β -(2-Oxy-4,6-dimethoxyphenyl)-äthyl]-[3',4'-dimethoxyphenyl]-keton, $C_{19}H_{22}O_6$ (VI.). 1. Aus III. in Eg. bei Zimmertemp. oder durch kurzes Kochen, Füllen mit W. u. Umfallen aus verd. Lauge. 2. Synthet. durch Hydrieren von [2-Oxy-4,6-dimethoxystyryl]-[3',4'-dimethoxyphenyl]-keton (dessen Darst. nach PRATT, ROBINSON u. WILLIAMS, Journ. Chem. Soc. London 125. 206; C. 1924. I. 2708, wurde verbessert) in CH_3OH (+ Pt-Mohr). Nadeln aus CH_3OH , F. 137,5°, ll. in verd. Alkali. H_2SO_4 -Lsg. orangegelb. Wird zu der in der 18. Mitt. beschriebenen *Pentamethoxyverb.*, $C_{20}H_{24}O_6$, F. 113—114° statt 111°, methyliert. — *Tetramethylanhydroepicatechinchlorhydrat*, $C_{19}H_{21}O_6Cl$ (VII.). Aus III. oder VI. in wenig Bzl. oder Chlf. oder in viel Ä. mit HCl -Gas. Scharlachrote Nadeln aus CH_3OH + Ä. oder verd. HCl , F. 161—162° (Zers.). Gibt mit Alkali eine schwach gefärbte Base.

HCl-Abspaltung zu III. gelang bisher nicht. — *5,7,3',4'-Tetramethoxyflavan* (*Tetramethyldeoxyepicatechin*), $C_{19}H_{22}O_6$ (VIII.). Durch Hydrieren von VII. in Eg. (+ Pt). Aus CH_3OH , F. 111—112°. — (Mit E. Cohn.) Während III. bei der Red. mit Na u. A. das oben erwähnte *p*-Nitrobenzolat vom F. 141—142° liefert, erhält man aus Tetramethylanhydrocatechin ein *isomeres p*-Nitrobenzolat, $C_{23}H_{27}O_8N$, Nadeln aus CH_3OH , F. 108—109°. Dieses gibt bei der Methylierung eine *Pentamethoxyverb.*, $C_{29}H_{36}O_9$, aus CH_3OH , F. 104—105°, isomer mit dem früher beschriebenen *Pentamethoxy- α,γ -diphenylpropan* vom F. 87—88°.

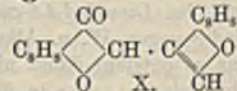
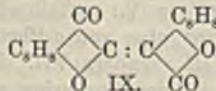
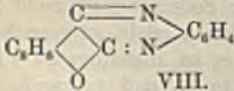
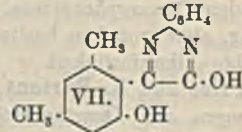
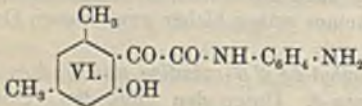
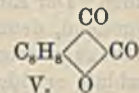
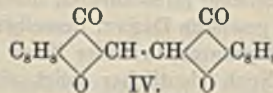
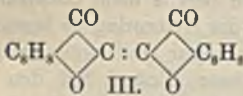
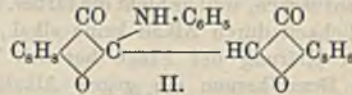
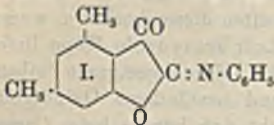
Anhang. Die Darst. von *Trimethylcatechon* nach v. KOSTANECKI u. TAMBOR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1869 [1902]) verläuft mit ca. 10% Ausbeute. — (Mit Fr. Krepmp.) *2-[3,4'-Dimethoxybenzyl]-4,6-dimethoxycumaranonsemicarbazon*, $C_{20}H_{23}O_6N_3$. Aus dem in der 18. Mitt. beschriebenen Cumaranon. Gelbliche Nadeln aus CH_3OH , F. 171°. Durch längeres Kochen in C_2H_5ONa -Lsg. wird es in ein *isomeres Semicarbazon*, $C_{20}H_{23}O_6N_3$, übergeführt, gelbliche Prismen aus CH_3OH , F. 155° (Zers.). Es gelang nicht, die Semicarbazone nach WOLFF zu reduzieren. — Für *Trinitrophenolglucin* wird eine bessere Darst. beschrieben. (LIEBIGS Ann. 442. 309—22. Karlsruhe, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

K. Fries, *Zur Kenntnis des Oxindigos*. II. (I. vgl. LIEBIGS Ann. 405. 346; C. 1914. II. 782.) Es ist irrig, den *Oxindigo* ohne weiteres, wie es von verschiedenen Autoren gesehen ist, als konstitutiv verschieden von *Indigo* u. *Thioindigo* anzusehen, weil er nicht die färb. Eigenschaften dieser besitzt u. wegen seiner Zersetzlichkeit durch Alkali keine alkal., durch Luft reoxydable Küpe liefert. Zur weiteren Klärung der Frage hat sich Vf. bemüht, durch geeignete Substituenten in den Benzolkernen ein gegen Alkali genügend beständiges *Oxindigoderiv.* zu gewinnen. Der Einfluß solcher Substituenten macht sich bereits beim *Cumarandion* stark geltend, denn bei gewissen Derivv. desselben ist der Heteroring so beständig, daß die zugehörigen Oxysäuren in freier Form nicht faßbar sind, weil sie sofort Ringschluß erleiden. Noch deutlicher zeigt sich dieser Einfluß bei den entsprechenden *Cumarophenazinen*. Er tritt auch unverkennbar beim *Oxindigo* in Erscheinung, aber trotzdem besitzt noch keines seiner bisher gewonnenen Derivv. die gewünschte Alkalifestigkeit.

K. Fries und K. Bartens, *Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindigo und andere indigoide Verbindungen aus Dimethyl-4,6-cumaranon-3*. Unter den folgenden Verss. ist das Verh. des *Dimethyl-4,6-cumarandions* (V.) auffallend. Der Seitenring ist recht beständig gegen W. u. Alkali, wird aber von *o*-Phenylendiamin leicht aufgespalten, denn es entsteht damit nicht VIII., sondern VII. Letzteres ist allerdings zu VIII. anhydrierbar, aber in diesem ist der Furanring so beständig, daß es unmöglich als Zwischenprod. von V. zu VII. angenommen werden kann. Als solches ist vielmehr VI. anzusehen. Die Richtigkeit dieser Auffassung folgt aus der B. des VI. entsprechenden Säureanilids aus V. u. Anilin; dasselbe entsteht auch durch hydrolyt. Aufspaltung von I. Die Aufspaltung durch primäre Amine ist allen *Cumarandionderivv.* gemeinsam.

Dimethyl-4,6-cumarandionanil-2, $C_{18}H_{13}O_2N$ (I.). Aus Nitrosobenzol u. *Dimethyl-4,6-cumaranon-3* (dessen Darst. nach v. AUWERS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49. 816; C. 1916. I. 1073, wurde verbessert) in A. mit 2-n. NaOH bei ca. 30°. Blaßgelbe Nadeln aus A., F. 162°, ll. in Bzl., Eg., zl. in A., wl. in Bzn., unl. in wss. Alkali. Wird von konz. H_2SO_4 in V. übergeführt. — *p*-*Dimethylaminoderiv.*, $C_{18}H_{18}O_2N_2$. Ebenso mit *p*-Nitrosodimethylanilin. Hellrote Nadeln aus Bzl., F. 214°, ll. in Eg., zl. in Bzl., wl. in A., Bzn., sonst wie I. Anlagerung des Cumarans nach der Methode von FRIES u. HASSELBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 124 [1911]) gelang nicht. — *Methyl-5-cumarandion-p-dimethylaminoanil-2*, $C_{17}H_{16}O_2N_2$. Aus *Methyl-5-cumaranon-3*. Rote Nadeln aus Bzl., F. 173°. Lagert ebenfalls kein Cumaranon

an. — *Anilido-2-dioxo-3,3'-tetramethyl-4,6,4',6'-dicumaran-2,2'*, $C_{28}H_{22}O_4N$ (II). Aus I. u. dem Cumaranon in wenig sd. Toluol (5 Stdn.). Gelbliche Prismen aus A., F. 214°, ll. in Bzl., zl. in Eg., A., wl. in Bzn., unverändert l. in w. wss. u. k. alkoh. NaOH. — *Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindigo*, $C_{20}H_{16}O_4$ (III). 1. Aus obigem Anil $C_{13}H_{10}O_2N_2$ u. dem Cumaranon in einem sd. Gemisch von 3 Teilen Acetanhydrid u. 1 Teil Eg. (10 Min.). Ausbeute nur 15%. 2. Durch Lösen von II. in konz. H_2SO_4 oder Eg. + konz. HCl u. Eingießen in W. Ausbeute fast quantitativ. Gelbe Nadeln aus Xylol, F. 280° nach Dunkelfärbung bei 265°, wl., sublimierbar. Ist das alkalibeständigste der bisher dargestellten Oxindigoderivv. Wird von k., auch alkoh. NaOH kaum angegriffen, beim Erwärmen entsteht eine blutrote Lsg., daraus fällt Säure einen rotvioletten Nd., aus dem sich III. ebenso wenig zurückgewinnen läßt wie aus der mit Hydrosulfit u. alkoh. NaOH erhaltenen schwach roten Lsg. Mit Anilin in sd. Toluol geht III. wieder in II. über. — *Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindigweiß*, $C_{20}H_{18}O_4$ (IV). Aus III. mit Zn-Staub u. sd. Eg., mit W. fällen. Gelbliche Krystalle aus Eg., F. 210—217°, ll. außer in Bzn., unl. in wss., l. in alkoh. NaOH mit erst tiefroter, später dunkelbrauner Farbe (wie III.), mit Säure nicht unverändert fällbar. Diese Eigenschaften rechtfertigen die Dioxoformel IV. — *O-Diacetylverb.*, $C_{14}H_{22}O_6$ (nach der tautomerer Dienolformel). Aus III. mit Zn-Staub u. Na-Acetat in sd. Acetanhydrid. Farblose Nadeln aus Eg., F. 235°. Verhält sich gegen Alkali wie IV. Wird von 2-n. HNO_3 in h. Eg. glatt zu III. oxydiert.



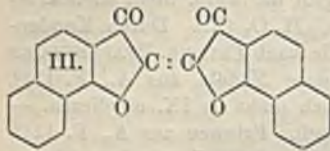
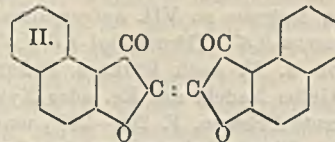
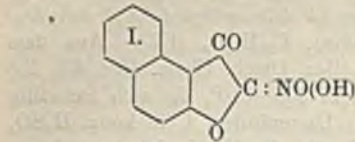
Dimethyl-4,6-cumarandion, $C_{10}H_8O_3$ (V). Aus I. oder seinem p-Dimethylaminderiv. in Eg. + konz. HCl, mit W. fällen. Dunkelgelbe Nadeln aus Bzn., F. 145° (vgl. STOLLÉ u. KNEBEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 1217; C. 1921. III. 324), beständig gegen k. Sodalsg., l. in 2-n. NaOH. Aus dieser Lsg. fällt Säure V. wieder aus, A. dagegen das *Di-Na-Salz der [Dimethyl-4,6-oxy-2-benzoyl]-ameisensäure*, $C_{10}H_6O_4Na_2$, in bronzefarbenen Blättchen. — *[Dimethyl-4,6-oxy-2-benzoyl]-ameisensäureanilid*, $C_{18}H_{13}O_3N$ (entsprechend VI). Aus V. u. Anilin in sd. Bzl. (1 Min.) oder aus I. mit k. alkoh. NaOH. Hellgelbe Nadeln aus Bzn., F. 127°, ll. in A., Eg., zl. in Bzl., wl. in Bzn., unverändert l. in NaOH (gelbrot). Beim Erhitzen auf dem Wasserbad oder mit Acetanhydrid wird V. zurückgebildet. Erhitzt man dagegen bis zum Schmelzen oder kocht besser kurz mit Eg., so entsteht *[Dimethyl-4,6-oxy-2-benzoyl]-ameisensäureanilid*, $C_{22}H_{20}O_2N_2$. Dieselbe Verb. erhält man aus V. u. überschüssigem Anilin in sd. Eg. Nadeln aus A., F. 197°, ll. in Eg., Bzl., zl. in A., wl. in Bzn., unverändert l. in NaOH. — *Dimethyl-4,6-cumarandionanilid-3*, $C_{18}H_{13}O_3N$. Durch Lösen des vorigen in h. Acetanhydrid.

Tiefrote Nadeln aus A., F. 150°, zl. in Eg., Bzl., wl. in Bzn., beständig gegen k. wss. Alkali. Aus der Lsg. in w. alkoh. Alkali fällt Säure V. aus. Mit Anilin in sd. Eg. bildet sich die vorige Verb. zurück. — *Oxy-2-[oxy-2'-dimethyl-4',6'-phenyl]-3-chinoxalin*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$ (VII.). Aus V. u. o-Phenylendiamin. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 260°, unverändert l. in NaOH. — *Dimethyl-4,6-cumarophenazin*, $C_{18}H_{12}ON_2$ (VIII.). Durch Dest. von VII. (oberhalb 360°). Nadeln aus Eg., F. 206°, ll. in Bzl., Chlf., zl. in Eg., wl. in A., Bzn. H_2SO_4 -Lsg. rot. Wird selbst von sd. alkoh. NaOH nur langsam zu VII. aufgespalten. — *Dioxy-3,2'-tetramethyl-4,6,4',6'-dehydro-2,3'-dicumaran-2,3'* (*Tetramethyl-4,6,4',6'-oxindirubin*), $C_{20}H_{18}O_4$ (IX.). Aus dem Cumaranon u. V. nach FRIES u. PFAFFENDORF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 218 [1910]). Gelbe Nadeln aus Eg. oder Xylol + A., F. 205—210°, die sich freiwillig in orangerote Prismen, F. 202—206°, umwandeln. Unverändert l. in konz. H_2SO_4 (violettrot). Die dunkelrote Lsg. in alkoh. NaOH gibt die Verb. nicht zurück. — *Oxo-3-dihydro-2,3-tetramethyl-4,6,4',6'-dicumaron-2,3'*, $C_{20}H_{18}O_3$ (X.). Durch Kondensation des Cumarons mittels C_2H_5ONa oder Eg.-HBr nach FRIES u. PFAFFENDORF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 117. 119 [1911]). Farblose Nadeln aus A., F. 151°, zl. in Eg., Bzl., wl. in Bzn., unl. in NaOH. Ließ sich nicht zu IX. oxydieren. — *Acetylverb.* $C_{22}H_{20}O_4$ (nach der tautomeren Enolformel). Prismen aus A., F. 114°.

Die folgenden Verss. sollten zur Synthese des *Dimethyl-5,5'-oxindigos* führen, doch wurde das Ziel nicht erreicht. — *Bernsteinsäuredi-p-kresylester*, $C_{18}H_{18}O_4$. Nadeln aus A., F. 120°. — *Dioxy-2,2'-dimethyl-5,5'-succinodiphenon*, $C_{18}H_{18}O_4$. Aus dem vorigen mit $AlCl_3$ (130°, 4 Stdn.). Perlmutterglänzende Blättchen aus Eg., F. 187°, wl. in A., Bzn., zl. in Bzl., Eg. Lsgg. in NaOH u. konz. H_2SO_4 gelb. — *Diacetylverb.*, $C_{22}H_{20}O_6$. Nadeln, F. 163°. — *Dibromderiv.*, $C_{18}H_{16}O_4Br_2$ (im Kern bromiert). Mit Br in Eg. Nadeln aus Eg., F. 232°, zl. außer in Bzn., unverändert l. in NaOH. — *Diacetylverb.*, $C_{22}H_{20}O_6Br_2$. Krystalle aus A., F. 140°. — *Dioxy-2,2'-dimethyl-5,5'-dibromsuccinodiphenon*, $(CH_3)(OH)C_6H_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot (OH)(CH_3)$. Durch Bromieren mit einem Gemisch von 1 Teil Br u. 5 Teilen gesätt. Eg.-HBr. Gelbliche Prismen aus Eg., F. 183°, wl. in A., zl. in Eg., Bzl., wl. in Bzn., nicht unverändert l. in NaOH. Abspaltung von HBr zum Oxindigoderiv. gelang nicht. — *Diacetylverb.*, $C_{22}H_{20}O_6Br_2$. Nadeln, F. 187°. — *Dibrombernsteinsäuredi-p-kresylester*, $C_{18}H_{16}O_4Br_2$. Aus Dibrombernsteinsäure, p-Kresol u. $POCl_3$ bei 105°. Nadeln aus Eg., F. 167°, zll. in Bzl., zl. in A., Eg., wl. in Bzn. Umlagerung mit $AlCl_3$ gelang nicht. — *Bernsteinsäuredi-s. xylenylester*, $C_{30}H_{22}O_4$. Nadeln aus A., F. 77°. — *Dioxy-2,2'-tetramethyl-4,6,4',6'-succinodiphenon*, $C_{20}H_{22}O_4$. Aus dem vorigen mit $AlCl_3$. Blättchen aus Eg., F. 141°.

K. Fries und E. Pusch, *Über Dibenzo-4,5,4',5'- und Dibenzo-6,7,6',7'-oxindigo*. Der *Dibenzo-4,5,4',5'-oxindigo* (II.) ließ sich nicht nach der Methode von FRIES u. HASSELBACH (l. c.) gewinnen (vgl. auch FRIES u. FRELLSTEDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 715; C. 1921. I. 948), wohl aber nach der von STOERMER u. BRACHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 311 [1911]) über die aci-Nitroverb. I. Diese Verbindungsklasse wird besser als bisher aus 2-Halogencumaronen u. Alkalinitrit dargestellt. — Obwohl der in 4,5 anellierte Benzolkern der ganzen Gruppe erhöhte Beständigkeit verleiht, wird das *Benzo-4,5-cumarandion* von prim. Aminen aufgespalten (vgl. vorst. Abschnitt). Die Angaben von GIUA u. DE FRANCISCIS (Gazz. chim. ital. 54. 509; C. 1924. II. 2031), nach denen mit Anilin das Anil-2 u. mit o-Phenylendiamin das Cumarophenazin entstehen soll, sind unrichtig. — Die Wrkg. verschiedener Substitution im Benzolkern erhellt aus folgendem: Von alkoh. NaOH bestimmter Konz. wurden Cumarophenazin in 5 Min. völlig, das Benzo-4,5- bzw. Dimethyl-4,6-deriv. in 4 Stdn. nur zu 50% bzw. 75% zum Chinoxalin aufgespalten. Umgekehrt bilden sich die substituierten Cumarophenazine aus den Chinoxalinen weit leichter als das nicht substituierte. Dagegen ist das *Benzo-6,7-cumarophenazin*

aus seinem Chinoxalin überhaupt nicht zu erhalten. Im Einklang damit wird das Anil-2 dieser Reihe direkt zur Oxysäure u. nicht zum *Benzo-6,7-cumarandion* hydrolysiert. Die Angaben von GIUA u. DE FRANCISCIS, welche letztere Verb. auf anderem Wege erhalten u. mit o-Phenylendiamin zum Cumarophenazin kondensiert haben wollen, sind wieder unrichtig. Die Anellierung eines Benzolkerns in 6,7 wirkt also der in 4,5 entgegengesetzt. Dementsprechend ist der Oxindigo dieser Reihe (III.) gegen Alkali noch empfindlicher als Oxindigo selbst.



Benzo-4,5-cumaranon-3. Verbesserte Darst.: β -Naphthoxyessigsäure wird mit PCl_5 in Bzl. in das Chlorid übergeführt, darauf mit AlCl_3 gekocht. Nach Ausziehen des Rohprod. mit sd. 50%ig. A. aus Bzn. umkrystallisieren. F. 133° .

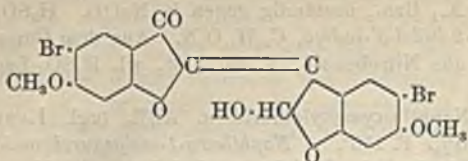
— *Benzo-4,5-cumarandionanil-2*, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Aus dem vorigen u. Nitrosobenzol. Goldgelbe Prismen aus A., F. 186° , ll. in Eg., Bzl., zl. in A., wl. in Bzn., beständig gegen verd. wss. Alkali. Die blutrote Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit W. das Cumarandion. — *Oxy-2-naphthoyl-1-ameisensäureanilid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. Aus dem Cumarandion u. Anilin in sd. Bzl. (5 Min.). Hellgelbe Nadeln aus Bzn., F. 124° , ll. in A., Eg., zl. in Bzl., wl. in Bzn., unverändert l. in verd. NaOH. Ident. mit dem „Anil“ von GIUA u. DE FRANCISCIS. — *Brom-2-benzo-4,5-cumaranon-3*, $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$. Aus dem Cumaranon mit 1 Mol. Br in Eg. + gesätt. Eg.-HBr bei Zimmertemp. Gelbliche Blättchen aus verd. A., F. 150° , zl. in A., Eg., wl. in Bzn. Mit konz. H_2SO_4 grüngelb, gegen verd. NaOH beständig. Reagiert nicht mit Aldehyden. — *aci-Nitro-2-benzo-4,5-cumaranon-3* (I.). Das Na-Salz, $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_4\text{NNa}$, entsteht aus dem vorigen in sd. A. mit NaNO_2 -Lsg. Gelbliche Nadelbüschel aus alkal. W., Zers. gegen 220° . Mit konz. H_2SO_4 braunrot. Die freie Säure zers. sich. — *Dibenzo-4,5,4',5'-oxindigo*, $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_4$ (II.). Aus dem vorigen mit sehr verd. sd. H_2SO_4 . Nach Auskochen mit wenig A. orangegelbe Blättchen aus Nitrobenzol, F. 310° nach vorherigem Sintern, wl., beständig gegen wss. Alkali, wird von h. alkoh. Alkali tiefviolett gel. Küpe nicht reoxydierbar. H_2SO_4 -Lsg. blaviolett. — [*Oxy-2-naphthyl-1'*]-2(3)-*chinoxalin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus obigem Brombenzocumaranon u. o-Phenylendiamin in sd. A. Orangefarbene Krystalle aus verd. A., dann Bzn., F. 142° , ll. in A., Eg., Bzl., zl. in Bzn., unverändert l. in NaOH. H_2SO_4 -Lsg. blau. — *Benzoylverb.*, $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$. Nadeln aus A., F. 156° . — *Oxy-2-[oxy-2-naphthyl-1']-3-chinoxalin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Aus dem Cumarandion u. o-Phenylendiamin in sd. Eg. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 287° , zl. in A., Eg., Bzl., wl. in Bzn., unverändert l. in NaOH. H_2SO_4 -Lsg. blau, mit W. rot. Ident. mit dem „Benzo-4,5-cumarophenazin“ von GIUA u. DE FRANCISCIS. — *Diacetylverb.*, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Goldgelbe Nadeln aus A., F. 227° . — *Benzo-4,5-cumarophenazin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Entsteht aus dem vorigen nicht mit wasserentziehenden Mitteln, wohl aber durch Dest. unter 1 mm (bei ca. 300°). Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 218° , ll. in Bzl., sehr beständig gegen NaOH. Die Lsgg. in A. u. Bzl. fluorescieren stark blau, die in Eg. nicht. H_2SO_4 -Lsg. blau. — *Dibrom-2,2-benzo-4,5-cumaranon-3*, $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_2\text{Br}_2$. Wie die Monobromverb., nur mit der doppelten Menge Br unter Erwärmen. Gelbliche Nadeln aus A., F. 178° , ll. in Bzl., zl. in Eg., Bzn., wl. in A. Reagiert nicht mit NaNO_2 oder o-Phenylendiamin. — *Oxo-3-dihydro-2,3-dibenzo-4,5,4',5'-dicumaron-2,3'*, $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Aus dem Cumaranon mit gesätt. Eg.-HCl (Wasserkühlung, 1 Tag) u. Zers.

der erst gebildeten HCl-Verb. durch Waschen mit Na-Acetatlg. Gelbliche Schuppen aus Eg., F. 211°, zl. in Eg., Bzl. wl. in A., Bzn., beständig gegen k. NaOH. H₂SO₄-Lsg. rotviolett. — *Benzo-4,5-cumaron-2-indol-3'-indigo*, C₂₀H₁₁O₃N. Aus dem Cumaranon u. Isatin. Dunkelrote Nadeln aus Nitrobenzol, F. ca. 340°, wl. H₂SO₄-Lsg. blau. Nicht unzers. verküppbar.

Benzo-6,7-cumaranon-3. Aus α -Naphthoxyacetylchlorid u. AlCl₃ (vgl. LANZ, Dissert., Bern 1921). Ausbeute nur 20%. F. 116°. — *Naphthoxy-1-essigsäurebromid*, C₁₁H₉O₂Br. Aus der Säure mit PBr₅ in h. Bzl. Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 150°. — *Benzo-6,7-cumaranonanil-2*, C₁₈H₁₁O₃N. Goldgelbe Blättchen aus A., F. 169°, zl. in Eg., Bzl., weniger in A., Bzn., unverändert l. in wss.-alkoh. NaOH. — *Oxy-1-naphthoyl-2-ameisensäure*, C₁₂H₈O₄. Durch Lösen des vorigen in konz. H₂SO₄ u. Fällen mit W. Gelbe Krystalle aus Bzn., F. 151° (Zers.), ll. in Eg., A., zl. in Bzl., wl. in W., Bzn., l. in Bicarbonat. Ident. mit dem „Benzo-6,7-cumarandion“ von GIUA u. DE FRANCISCIS, das sich auf keine Weise aus der Säure gewinnen ließ. — *Oxy-2-[oxy-1'-naphthyl-2']-3-chinoxalin*, C₁₈H₁₂O₃N₂. Aus dem vorigen mit o-Phenylendiamin mit h. Eg. Ziegelrote Nadeln, F. 321°, wl. in Bzn., zl. in A., Eg., Bzl., l. in NaOH. H₂SO₄-Lsg. violettbraun, mit W. rot. Ident. mit dem „Benzo-6,7-cumarophenazin“ von GIUA u. DE FRANCISCIS. — *Anilido-2-dioxo-3,3'-dibenzo-6,7,6',7'-dicumaran-2,2'*, C₃₀H₁₉O₄N. Aus obigem Anil u. dem Cumaranon in sd. Bzl. (15 Stdn.). Orangegelbe Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 173°, ll. außer in Bzn., wl. in wss., ll. in alkoh. NaOH. — *Dibenzo-6,7,6',7'-oxindigo*, C₂₄H₁₂O₄ (III.). Aus dem vorigen in k. Eg. mit wenig konz. HCl. Ziegelrote Prismen aus Nitrobenzol, F. 347° nach vorherigem Sintern, sublimierbar, beständig gegen verd. wss. NaOH, l. in w. alkoh. NaOH unter Zers. Küpe nicht reoxydierbar. H₂SO₄-Lsg. rotviolett. — *Brom-5-benzo-6,7-cumaranonanil-2*, C₁₈H₁₀O₂NBr. Aus Brom-5-benzo-6,7-cumaranon-3 (FRIES u. FRELLSTEDT, l. c.) u. Nitrosobenzol. Gelbe Nadeln aus A., F. 204°, ll. in Bzl., Eg., zl. in A., wl. in Bzn., l. in wss.-alkoh. NaOH. Aus der braunroten H₂SO₄-Lsg. fällt W. die Oxysäure (FRIES u. FRELLSTEDT). Anlagerung von Brombenzocumaranon gelang nicht. — *Tribrom-2,2,5-benzo-6,7-cumaranon-3*, C₁₂H₅O₃Br₃. Aus dem vorigen wie obige Dibromverb. Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 217°, ll. in Bzl., zl. in A., Eg., wl. in Bzn. Reagiert kaum mit o-Phenylendiamin.

K. Fries und K. Saftien, *Indigoide und andere Verbindungen aus Methoxy-6-cumaranon-3*. Bei den folgenden Oxindigo- u. Oxindirubinderivv. mit OCH₃-Gruppen im Benzolkern ist ein Einfluß dieses Substituenten auf die Nuance sowie auf die Alkalibeständigkeit kaum bemerkbar. Immerhin ist der Lactonring im *Methoxy-6-cumaranon* etwas widerstandsfähiger gegen hydrolyt. Aufspaltung als im *Cumaranon* selbst. — Die Aufspaltung von 2-Bromcumaranonen mit o-Phenylendiamin zu Chinoxalinen (vgl. vorst. Abschnitt) scheint eine allgemeine Rk. zu sein, denn sie wurde auch bei einem OCH₃-Deriv. festgestellt. 2-Brom-2-alkylcumaranone geben nach v. AUWERS u. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 50. 1154; C. 1917. II. 740) diese Rk. nicht. — Bei dem Vers., den *Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-oxindigo*, der nach der Methode von STOERMER u. BRACHMANN (l. c.) entsteht, analog durch Abspaltung von HBr aus *Dibrom-2,5-methoxy-6-cumaranon-3* zu gewinnen, wurde das isomere Oxindirubin erhalten (vgl. FRIES u. FINCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4288 [1908]). Ähnlich unerwartet bildet sich auch das *Dimethoxy-6,6'-oxindirubin* aus dem Anil-2 u. dem Cumaranon-3 in Eg. + Acetanhydrid; offenbar wird das Anil in Acetanilid u. das Cumarandion gespalten, welches letzteres sich mit dem Cumaranon wie üblich zum a. Indigoid kondensiert. Dagegen konnte dasselbe Oxindirubin nicht durch Kondensation von 2 Moll. des Cumaranonens u. nachfolgende Oxydation erhalten werden. — Aus obigem Dibrommethoxycumaranon u. *Brom-5-methoxy-6-cumaranon-3* entsteht mit Na-Acetat in sd. A. unter Austritt von H₂O u.

Ersatz eines Br gegen OH ein Deriv. des *Leukooxindirubins*, das zum betreffenden



Oxindirubin oxydierbar ist. Der Verb. — u. analog dem Leuko-oxindirubin selbst — wird nebenstehende Formel erteilt, denn die von FRIES u. PFAFFENDORF (l. c.) vorgeschlagene Formel ist nicht aufrecht zu erhalten, da alle Leuko-

oxindirubine Monohydrzone, Monoxime u. Monoacetylverbb. liefern.

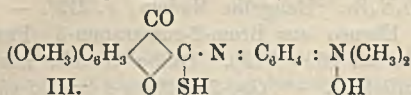
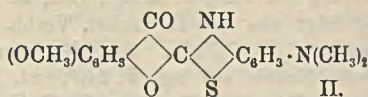
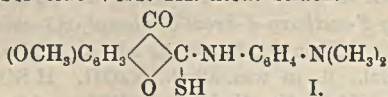
Methoxy-6-cumarandion-p-dimethylaminoanil-2, $C_{17}H_{16}O_3N_2$. Aus Methoxy-6-cumaranon-3 (vgl. v. AUWERS u. POHL, LIEBIGS Ann. 405. 264; C. 1914. II. 638) wie üblich. Dunkelrote Nadeln aus Bzl., F. 156°, ll. in Chlf., zl. in A., wl. in Bzn., unverändert l. in w. alkoh. NaOH. Wird von konz. H_2SO_4 zur Oxyssäure (vgl. unten) aufgespalten. — *Methoxy-6-cumarandionanil-2*, $C_{15}H_{11}O_3N$. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 135°. — *Dimethoxy-6,6'-oxindigo*, $C_{18}H_{12}O_6$. Nach STOERMER u. BRACHMANN nicht erhältlich, da die ausschließliche Bromierung im Seitenring nicht gelingt. Eines der beiden vorigen wird mit dem Cumaranon 3 Stdn. auf 125° erhitzt, mit alkoh. NaOH ausgezogen, mit Essigsäure gefällt (braune Flocken) u. in Eg. mit wenig konz. HCl versetzt. Gelbe Nadelchen aus Nitrobenzol, F. 310° nach Sintern von 260° ab, wl., kaum l. in wss., l. in h. alkoh. NaOH unter Zers. Nicht ver- küpbar. H_2SO_4 -Lsg. rotbraun. — *Methoxy-6-i-nitroso-2-cumaranon-3*, $C_9H_7O_3N$. Aus dem Cumaranon in Eg. mit $NaNO_2$. Gelbe Blättchen aus CH_3OH , F. 180°, ll. in A., Eg., zl. in Bzl., wl. in Bzn., unverändert l. in verd. NaOH. — *Methoxy-4-oxy-2-benzoyl-ameisensäure*, $C_9H_8O_5$. Aus dem vorigen mit rauchender HCl bei 60°. Bräunlichgelbe Blättchen aus Bzl., F. 123°, ll. in W., A., Ä., zl. in Bzl. u. konz. HCl, wl. in Bzn. — *Methoxy-6-cumarandion*, $C_9H_6O_4$. Durch Dest. des vorigen unter 1 mm (Bad 160°). Hellgelbe Nadeln aus Bzn., F. 136°, meist ll. Wird von W. schwer, von Soda langsam, von NaOH leicht wieder aufgespalten. H_2SO_4 -Lsg. hellgelb. — *Oxy-2-[oxy-2-methoxy-4'-phenyl]-3-chinoxalin*, $C_{15}H_{11}O_5N_2$. Aus der Oxyssäure u. o-Phenylendiamin in sd. Eg. Gelbe Nadeln aus Eg., F. 312° nach Sintern bei 303°, zl. in Eg., Xylol, wl. in A., Bzl., kaum l. in Soda. H_2SO_4 -Lsg. tiefrot. Ließ sich nicht zum Cumarophenazin anhydrieren. — *Dimethoxy-6,6'-dicumaron-2,3'-indigo* (*Dimethoxy-6,6'-oxindirubin*), $C_{18}H_{12}O_6$. 1. Aus dem Cumaranon u. der Oxyssäure nach FRIES u. PFAFFENDORF (l. c.). 2. Aus dem Cumaranon u. dem Dimethylaminoanil-2 in sd. Eg. + Acetanhydrid. Wenig gleichzeitig gebildeter Oxindigo bleibt beim Auskochen mit Eg. zurück. Gelbrote Nadeln aus Eg., F. 250°, zl. in Nitrobenzol, wl. in Eg., Xylol, swl. in A., wl. in wss., ll. in alkoh. Alkali. H_2SO_4 -Lsg. blau. — *Oxy-3-dihydro-2,3-dimethoxy-6,6'-dicumaron-2,3'*, $C_{18}H_{14}O_6$. Durch Kondensation des Cumarans mittels C_2H_5ONa oder Eg.-HCl wie oben. Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 153° nach Rotfärbung bei 146°, ll. in Chlf., zl. in A., Ä., Bzl., Eg., swl. in Bzn., wl. in wss., ll. in alkoh. Alkali ohne Zers., leicht oxydabel. H_2SO_4 -Lsg. rot mit grünlicher Fluorescenz. — Wird die alkal. Kondensation bei Luftzutritt ausgeführt, so resultiert scheinbar ein *Dimethoxy-6,6'-leukooxindirubin-oxyd*, $C_{36}H_{26}O_{11}$. Entsteht auch aus dem vorigen mit $NaNO_2$ in Eg. Braungelbe Krystalle aus Bzl., F. 156°, schwerer l. als das vorige, beständig gegen Luft-O.

Brom-5-methoxy-4-oxy-2-chloracetophenon, $C_9H_8O_5ClBr$. Aus Methoxy-4-oxy-2-chloracetophenon (v. AUWERS u. POHL, l. c.) mit 1 Mol. Br in Chlf. Nadeln aus Bzl., F. 194°, zll. außer in Bzn. — *Brom-5-methoxy-6-cumaranon-3*, $C_9H_7O_3Br$. Aus dem vorigen mit Na-Acetat in sd. A. Gelbstichige Nadeln aus A., F. 186°, ll. in Ä., Chlf., Eg., zl. in A., Bzl., wl. in Bzn. Lsg. in H_2SO_4 hellrot, in alkoh. NaOH dunkelrot. Kondensiert sich mit Aldehyden. Die 5-Stellung des Br folgt aus dem Abbau zu *Brom-4-resorcin*. — *o-Nitrobenzalderiv.*, $C_{10}H_{10}O_3NBr$. Rote Blättchen

aus Eg., F. 200°. — *Dibrom-2,5-methoxy-6-cumaranon-3*, $C_9H_5O_3Br_2$. Aus dem vorigen in Eg. + Eg.-HBr mit 1 Mol. Br (Wasserbad). Nadeln aus A., F. 160° nach Dunkel-färbung bei 142°, ll. in Eg., Bzl., zl. in A., wl. in Bzn. Die 2-Stellung des zweiten Br folgt aus der B. nachst. Verb. — [*Oxy-2'-methoxy-4'-brom-5'-phenyl*]-2(3)-*chinoxalin*, $C_{15}H_{11}O_2N_2Br$. Aus dem vorigen mit o-Phenylendiamin in sd. A. (1 Min.). Gelbe Nadeln aus Eg., F. 240°, wl. in A., Bzl., ll. in wss.-alkoh. NaOH. H_2SO_4 -Lsg. tiefblau. — *Benzoylverb.*, $C_{22}H_{15}O_3N_2Br$. Hellgelbe Nadeln, F. 212°. — [*Oxy-2'-phenyl*]-2(3)-*chinoxalin*, $C_{14}H_{10}ON_2$. Ebenso aus Brom-2-cumaranon-3 (FRIES u. PFAFFENDORF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45. 160 [1912]). Gelbe Nadeln aus Eg., F. 189°, wl. in Bzn. H_2SO_4 -Lsg. bräunlichrot. — [*Oxy-2-methoxy-4-brom-5-phenyl*]-*glyoxalphenylosazon*, $C_{21}H_{19}O_2N_4Br$. Ebenso mit Phenylhydrazin. Hellgelbe Nadeln aus Bzl., F. 193°, wl. in A., zl. in Bzl., ll. in Eg., unverändert l. in k. wss.-alkoh. NaOH. — *Tribrom-2,2,5-methoxy-6-cumaranon-3*, $C_9H_5O_3Br_3$. Wie die Dibromverb., aber mit 2 Mol. Br. Nadeln, F. 164°. Reagiert sehr träge mit o-Phenylendiamin unter B. des obigen Chinoxalinderiv. — *Trichlor-2,5,7-methoxy-6-cumaranon-3*, $C_9H_5O_3Cl_3$. Durch Einleiten von Cl in eine Lsg. des Cumaranons in Eg. + Na-Acetat. Krystalle aus verd. CH_3OH , F. 79°, ll. außer in Bzn. — [*Oxy-2'-methoxy-4'-dichlor-3',5'-phenyl*]-2(3)-*chinoxalin*, $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2$. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 237°. H_2SO_4 -Lsg. rot. — *Brom-5-methoxy-6-cumarandionanil-2*, $C_{15}H_{10}O_3NBr$. Gelbe Nadeln, F. 192°, zwl. in A., zl. in Bzl., ll. in Eg., unl. in k. verd. NaOH. Addiert nicht das Cumaranon. — *Na-Salz des aci-Nitro-2-brom-5-methoxy-6-cumaranons-3*, $C_9H_5O_3NBrNa$. Aus obiger Dibromverb. Gelbe Nadeln aus alkal. W., die bei 256° verpuffen u. von rauchender HNO_3 explosionsartig zers. werden. — *Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-oxindigo*, $C_{18}H_{10}O_6Br_2$. Aus dem vorigen. [Als Nebenprod. entsteht die Oxy-säure (vgl. unten), die mit sd. A. herausgel. wird.] Gelbe Nadelchen aus Nitrobenzol, F. oberhalb 360° (Zers.), wl. Lsg. in alkoh. NaOH rot (Zers.), in H_2SO_4 tiefrot. — *Brom-5-methoxy-4-oxyl-2-benzoylameisensäure*, $C_9H_7O_5Br$. Aus obigem Anil durch Lösen in konz. H_2SO_4 u. Füllen mit W. Gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 155°, ll. in A., Eg., zl. in Bzl., wl. in Bzn. — *Oxy-2-[oxy-2'-methoxy-4'-brom-5'-phenyl]-3-chinoxalin*, $C_{15}H_{11}O_3N_2Br$. Aus dem vorigen. Gelbe Nadeln aus Nitrobenzol, F. 360° (Zers.). — *Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-dicumaron-2,3'-indigo* (*Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-oxindirubin*), $C_{18}H_{10}O_6Br_2$. 1. Aus dem Cumaranon u. der Oxy-säure. 2. Aus obigem Dibrommethoxycumaranon in sd. Eg. (mehrere Stdn.). 3. Durch Oxydation der folgenden Verb. mit wenig Br in sd. Eg. Orangerote Nadeln aus Nitrobenzol, F. 340°, wl. — *Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-oxo-3-oxyl-2-dehydro-2,3'-dicumaran-2,3'* (*Dibrom-5,5'-dimethoxy-6,6'-leukoaxindirubin*), $C_{18}H_{12}O_6Br_2$ (Formel im allgem. Teil). Gelbe Nadelchen aus Nitrobenzol, F. 295° nach Dunkel-färbung bei 190°, wl. — *Acetylverb.*, $C_{30}H_{14}O_7Br_2$. Hellgelbe Nadeln aus Bzl.-Bzn., F. 210° nach Sintern bei 180°. — *Phenylhydrazon*, $C_{24}H_{18}O_5N_2Br_2$. Rote Krystalle, F. 178° nach Sintern bei 170°. Lsg. in alkoh. NaOH tiefblaurot. Wird wie die Acetylverb. mit HCl in Eg. nicht zur Leukoverb., sondern zum Oxindirubin selbst verseift (vgl. FRIES u. PFAFFENDORF, l. c.).

K. Fries und K. Saftien, *Über Abkömmlinge des Cumaranon-2-benzdihydrothiazol-2-spirans*. Vff. haben gefunden, daß die von FRIES, HASSELBACH u. SCHRÖDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47. 1640; C. 1914. II. 142) entdeckte Fähigkeit zur B. roter Oxydationsprodd. nur den H_2S -Additionsprodd. der *Cumarandion-p-dimethylaminoanile-2* eigen ist, nicht aber denen der einfachen *Cumarandionanile-2*. Sie glaubten daher zunächst die l. c. abgelehnte chinoide Formulierung für die Oxydationsprodd. von neuem in Erwägung ziehen zu müssen, doch zeigte die Unters. eines weiteren Vertreters der Gruppe, daß die Spiranformel beizubehalten ist. Daß nur p-Dimethylaminoanile für die Rk. geeignet sind, ist so zu erklären: Die Oxydation der Mercaptoverb. führt zunächst zu einer Chinonimmoniumverb. III., dann

erfolgt intramolekulare Anlagerung des Mercaptans an die p-chinoide Gruppe, in diesem Falle also B. des Dihydrothiazolrings. Bei einfachen Anilen kann sich aber eine Verb. III. nicht bilden.

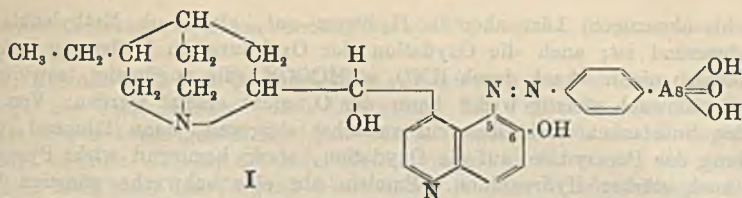


Oxo-3-mercapto-2-[p-dimethylaminoanilido]-2-methoxy-6-cumaran, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (I.). In die sd. Bzl.-Lsg. des p-Dimethylaminoanils

(vorst. Abschnitt) wird 4 Stdn. H_2S eingeleitet. Gelbe Nadelchen aus Bzl., F. 154° nach Dunkelfärbung bei 148°, ll. in Eg., Chlf., zl. in A., Bzl., wl. in Bzn. — [*Oxo-3-methoxy-6-cumaran*]-2-[*dimethylamino-6'-benzodihydrothiazol*]-2'-spiran, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ (II.). Aus dem vorigen nach der l. c. angegebenen Methode. Rote Nadeln aus A., F. 174°, ll. in Chlf., zl. in A., Bzl., Eg., wl. in Bzn. Spaltung mit alkoh. Kali (Rohr, 100°) mit nachfolgender Diazotierung lieferte *Oxy-2-methoxy-4-benzoessäure* (F. 154°) u. das *Diazosulfid des Amino-2-dimethylamino-5-phenylmercaptans* (gelbliche Nadeln, F. 77°). — *Acetylverb.*, $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$. Hellrote Prismen, F. 160°. Die Lsgg. in Bzl. u. Chlf. fluorescieren grün. — *Na-Salz*. Aus der Acetylverb. in A. mit 2-n. NaOH. Gelbe Nadeln. Wird von W. hydrolysiert. — *Methoxy-6-cumaran-dion-p-aminoanil-2*, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$. Darst. wie üblich mit p-Nitrosoanilin. Hellrote Nadeln aus A., F. 183° nach Sintern bei 170°, ll. in Eg., Chlf., zl. in A., Bzl., wl. in A., Bzn., unverändert l. in wss.-alkoh. NaOH. Chlorhydrat, wl. — *Oxo-3-mercapto-2-[p-aminoanilido]-2-methoxy-6-cumaran*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. Aus dem vorigen wie I. (12 Stdn.). Gelbe Nadeln aus Bzl., F. 133° nach Rotfärbung bei 115°, sonst wie I. — Das entsprechende *Spiran*, rote Nadeln aus A., F. ca. 120°, wurde nur in sehr kleiner Menge erhalten. — *Oxo-3-mercapto-2-anilido-2-methoxy-6-cumaran*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$. Analog aus dem entsprechenden Anil (vorst. Abschnitt). Gelbe Nadelchen aus Bzl., F. 152°. Die wss. alkal. Lsg. gibt mit K_3FeCy_6 oder H_2O_2 Isonitrilgeruch, ein Spiran bildet sich nicht. — *Oxo-3-mercapto-2-anilido-2-cumaran*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS}$. Aus Cumarandionanil-2. Gelbe Nadelchen aus Bzl., F. 156°. (LIEBIGS Ann. 442. 254—305. Braunschweig, Techn. Hochschule.) LINDENBAUM.

E. Poulsson und G. Weidemann. *Über Allylbenzoyl- und Benzoylbenzoyl-ekgonin*. *Allylbenzoyl-ekgonin*, $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}$, aus Benzoyl-ekgonin u. Allyljodid 4 Stdn. bei 105°. Aus 50%ig. A. F. 98°, $[\alpha]_D^{20} = -31,0^\circ$ (A.; c = 1,5). *Jodhydrat*, aus A. F. 182°. *Chlorhydrat*, aus A. mit A., F. 176° $[\alpha]_D^{22} = -37,3^\circ$ (A.; c = 1,491), sl. in W. — *Benzylbenzoyl-ekgonin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$, aus Benzoyl-ekgonin u. Benzylchlorid 4 Stdn. bei 110°. Öl. $[\alpha]_D^{22} = -27^\circ$ (A.; c = 2,04), ll. in A. u. A. *Chlorhydrat*, aus Aceton F. 123°, $[\alpha]_D^{21} = -18,5^\circ$ (A.; c = 1,354, ll. in W. u. A. Beide Ester zeigen das bekannte Bild der Cocainvergiftung u. zwar ist in bezug auf die Größe der tödlichen Dosen gegenüber dem Cocain kein deutlicher Unterschied zu bemerken. Nur Meerschweinchen bewiesen gegen die Benzylverb. eine auffallende Resistenz. Die lokalanästhesierende Wrkg. am Auge ist bei der Allylverb. stärker ausgeprägt als beim Cocain, besonders die Konjunktivalanästhesie. Das Hornhautepithel wird nicht angegriffen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 105. 58—62. Kristiania, Univ.) OHLE.

Franz X. Erben und Norbert Schniderschitsch, *Über ein arsenhaltiges Cupreinderivat*. (Mitbearbeitet von Wilhelm Vio.) (Vgl. JACOBS u. HEIDELBERGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 41. 2131; GIEMSA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 52. 906; C. 1920. I. 840. 1919. III. 53.) *Dihydrocuprein-5-azoarsanilsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_5\text{As}$ (I.), kann man nur dann rein isolieren, wenn man die Aciditätsverhältnisse so einstellt,



daß das Dihydrocuprein in Alkali gel. wird u. die Acidität der diazotierten Arsanilsäure so bemessen ist, daß am Schlusse der Kupplung genau neutrale Rk., gerechnet auf das Mono-Na-Salz, herrscht. B. aus Arsanilsäure beim Diazotieren in $\frac{1}{1}$ -n. HCl + Dihydrocuprein u. Na-Acetat in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH. — $C_{25}H_{28}O_5N_4AsNa$: krystallin., zinnberrot, reagiert amphot., ll. in W., Säuren, Laugen; beim Erhitzen allmähliche Verfärbung, zers. sich bei ca. 208°; aus h. A., zers. sich bei 218°. Wird beim Trocknen im Vakuum bei 60—70° u. 10 mm oxydiert, bevor es das gebundene W. abgibt. — Die freie Säure verhält sich ebenso; färbt sich oberhalb 170° allmählich dunkel, F. unscharf ca. 215° ohne Zers. — $(C_{25}H_{29}O_5N_4As), HCl + 2H_2O$, orangefarbene Nadeln, ll. in W., A.; verliert bei 120° im Vakuum das W.; ist wasserfrei sehr hygroskop. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 693—95. Graz, Univ.) BUSCH.

E. Biochemie.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

W. Palladin, *Einfluß der Verwundung auf die Atmung der Pflanzen*. Zerschnittene Kaktusstengel, Erbsen u. Zwiebeln der *Amaryllis vittata* entwickeln mehr CO_2 , als intakte Exemplare. Die Atmung erfrorenen u. wieder aufgetauter Kaktusstengel u. Erbsensamen ist intensiver, wenn die Präparate vorerst verwundet wurden; die Verletzung erhöht also die Menge der Atmungsfermente. Kartoffel enthält mehr **Solanin** nach der Verletzung als davor. Die Atmung der Mohrrübenwurzeln wird durch Verletzung nur unwesentlich erhöht, durch Erfrieren gehemmt; in durch Erfrieren getöteten Wurzeln reicherten sich dunkle Farbstoffe an; da Chromogene stets eine ungünstige Wrkg. auf die Atmung getöteter Pflanzen ausüben, so wird die Atmungshemmung durch Erfrieren als Folge der Farbstoffzunahme erkannt. Die Verwundung verursacht also die Zunahme der Atmungsfermente, der Wasserstoffacceptoren (Chromogene) u. der Stimulatoren (Solanin). (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 1507—14.)

BIKERMAN.

Louisa E. Rhine, *Fehlen der Parallelität zwischen Katalasegehalt und Atmung bei der Keimung*. Der Katalasegehalt geht nicht immer der Atmungsintensität parallel. Bei der Keimung ist der Katalasegehalt der Samen anfangs vermindert, während die Atmungsintensität sofort zunimmt. Unter W. u. unter O_2 -Abschluß nimmt bei stark herabgesetzter Atmung der Katalasegehalt bis zum Nullwert ab. Zugleich verlieren die Samen auch ihre Keimfähigkeit. Ursache dieser Prozesse ist der Verbrauch von Katalase bei Beseitigung von Atmungsprodd. (H_2O_2 ?) u. ihre Regeneration. (Botan. gaz. 78. 46—47. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 568—69. Ref. WALTER.)

WOLFF.

W. Palladin und **E. Lowtschinowskaja**, *Über die Zersetzung der Oxalsäure durch Pflanzen*. Weizenmehl bzw. -kleie wurden mit wss. Oxalsäure getränkt u. auf Filtrierpapier geschmiert; es wurde die entwickelte CO_2 -Menge gemessen, indem durch das Gefäß ein Luft- oder H_2 -Strom (mit Toluoldampf gesätt.) geleitet wurde. Die Oxydation durch die Kleie ist intensiver als durchs Mehl; die Kleie vermag auch das neutrale Kaliumoxalat zu zersetzen. Es wurde versucht, den Luftsauerstoff als Wasserstoffacceptor durch Methylenblau zu ersetzen; die CO_2 -Entw. (die Atmung

des Mehls abgezogen) hört aber in H₂-Strom auf, gleich ob Methylenblau an- oder abwesend ist; auch die Oxydation der Oxalsäure im Luftstrom beeinflusst Methylenblau nicht. Auch durch KNO₃ u. HCOOK (die ungünstig, sowie durch H₂O₂ (die schwach günstig wirkt) kann der O₂ nicht ersetzt werden. Von reduzierenden Substanzen wirkt Resorcin zunächst steigernd, dann lähmend (wegen Vergiftung der Peroxydase) auf die Oxydation, stark hemmend wirkt Pyrogallussäure, noch stärker Hydrochinon. Emulsin übt eine schwache günstige Wrkg. aus. — Wss. Auszug aus der Kleie bewirkt keine Oxydation. — Die Arbeit des *Zymins* wird durch Oxalsäure gehemmt. — Gegen neutrales Kaliumoxalat ist die Atmung von Weizenkeimen unempfindlich. (Bull. Acad. St. Péterbourg [6] 1916. 937—48.) BIKERMAN.

J. A. Viljoen und E. B. Fred, *Die Wirkung verschiedener Holzarten und von Holzcellulose auf das Pflanzenwachstum*. Sägespäne u. Holzcellulose wirken ungünstig, weil die Assimilation der Bodennitrate durch Mikroorganismen unter diesen Umständen stark gesteigert wird u. so diese Salze den Pflanzen zum Teil entzogen werden. Giftige Substanzen sind nicht verantwortlich. (Soil science 17. 199—208. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 569. Ref. DÖRRIES.) WOLFF.

Norman Ashwell Clark und Emery M. Roller, „*Auximone*“ und das Wachstum der grünen Pflanze. Das Wachstum vom *Lemna maior* geht auf mineral. Nährlsgg. bei geeigneter Konz. durchaus n. vor sich. Organ. Substanzen sind nicht nötig. Auf Lsgg. von Ca(H₂PO₄)₂, KNO₃, MgSO₄ u. Fe als Phosphat wachsen die Pflanzen genau so gut wie auf Fil., denen Boden zugesetzt war. „*Auximone*“, d. h. wachstumsfördernde Substanzen sind also nicht notwendig. (Soil science 17. 193—98. 1924. Ames, Iowa state coll.; Ber. ges. Physiol. 29. 569—70. Ref. DÖRRIES.) WOLFF.

F. W. Parker, *Die Kohlensäureproduktion der Pflanzenwurzeln als ein Faktor bei der Nährstoffaufnahme der Pflanzen*. Die CO₂-Ausscheidung durch die Wurzeln verschiedener Pflanzen variiert sehr stark. Zwischen der CO₂-Ausscheidung u. der Aufnahme von Ca, Mg, P oder K aus einem ärmlichen Sandboden bestehen keine Beziehungen. Absaugen der Bodenluft u. damit der CO₂ ändert die Zus. der Pflanzen, also wohl auch die Nährstoffaufnahme, nicht wesentlich. (Soil science 17. 229—47. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 572. Ref. WALTER.) WOLFF.

E. und G. Nicolas, *Hexamethylentetramin ist zweifellos ein Nahrungsmittel für Pflanzen. Neue Versuche mit Bohne und weißen Senf*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 177. 1062; C. 1924. I. 678.) Ebenso wie bei der Bohne (frühere Vers.) begünstigt *Hexamethylentetramin* in Mengen von 0,1—0,3 g auf 1 l Mineralsalzlsg. auch die Entw. der Blätter des weißen Senfs, ferner bei beiden Pflanzen die B. der Trockensubstanz. Es ist daher als ein echtes Nahrungsmittel für pflanzliche Zellen anzusehen u. wird wahrscheinlich ohne vorherigen Zerfall in CH₂O u. NH₃ absorbiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 860—61.) LINDENBAUM.

A. Richter, *Über die Rolle der Nebenpigmente bei Cyanophyceen*. (Vgl. S. 1616.) Vergleicht man die CO₂-Assimilation im verschieden gefärbten Licht, so läuft man die Gefahr, unter wechselnden anderen Bedingungen (z. B. Lichtintensität) zu arbeiten; um nun die Abhängigkeit der Farbempfindlichkeit von den Pigmenten der Pflanzen aufzuklären, verglich Vf. die CO₂-Aufnahme bei nebeneinander aufgestellten grünen (Blatt von *Bambusa*) u. blaugrünen (*Oscillaria*) Organismen. Es wurde kein Unterschied gefunden; *Phykocyan* hat also keine assimilator. Funktion. — Eine blaugrüne Alge, *Aulosira*, wird im intensiven Licht ziegelrot; im abgeschwächten Licht, hinter beliebig gefärbten Lichtfiltern, wird sie wieder grün (wenn sie nicht zugrunde geht); es ist also keine Rede von einer Pigmentanpassung an die Farbe des einfallenden Lichtes (vgl. GAIDUKOW, Ber. Dtsch. Botan. Ges. 24. 1. [1906]). Die ziegelroten Exemplare vermögen gar keine CO₂ zu absorbieren. Ihr Farbstoff

ist *Karotin*, welches also ebenso untätig ist, wie *Phykocyan*. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 1115—28.)

BIKERMAN.

W. Arzichowski und O. Scheljakin, *Einwirkung konzentrierter Lösungen der Giftstoffe auf Pflanzenzellen*. Bei Eintauchen der Präparate aus Blättern von *Begonia Rex* in konz. (gesätt. bis $\frac{1}{3}$ -n.) Säuren sammelt sich das Protoplasma in eine oder mehrere Kugeln, die beim Hereinbringen in W. wieder die ganze Zelle ausfüllen. Man kann den Vorgang wiederholen; je mehr Wiederholungen die Zelle erträgt, um so weniger giftig ist die verwendete Säure. Am wenigsten giftig erwiesen sich H_2SO_4 , HCl u. H_3PO_4 , dann Eg_3 , Oxal- u. Citronensäure, dann HNO_3 u. zuletzt H_2CrO_4 . — $AgNO_3$ bewirkt keine Plasmolyse, erzeugt dagegen rasch einen Nd. im Zellsaft. In Lsgg. der Cu-Salze findet Plasmolyse u. Nd.-B., in Lsgg. von $CaCl_2$, KNO_3 , $NaNO_3$ nur Plasmolyse statt. — Formaldehyd gibt Plasmolyseerscheinungen, Phenol tötet die Zelle. — NH_3 kann keine Plasmolyse bewirken, läßt aber der Zelle die Fähigkeit der Plasmolyse unter Einw. von KNO_3 oder H_2SO_4 . In konz. Alkalilauge bilden sich Kugeln, deren Farbe aus dem Roten ins Blau u. Gelbe wechselt; später erscheinen auf der Kugeloberfläche konzentr. dunkle Streifen. Mit Erdalkalien entstehen Kugeln u. darin Ndd. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 1043—62. Nowotscherkassk.)

BIKERMAN.

W. Palladin und E. Hübbenet, *Über die Absorption ultravioletter Strahlen durch Pflanzen*. In ein Probierrohrchen (aus dünnem Glas) mit Versuchsfl. wird ein zweites mit Ederscher Lsg. ($HgCl_2$ u. $(NH_4)_2C_2O_4$) eingeführt u. alles dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt. Das Vol. des abgeschiedenen Hg_2Cl_4 wurde als Maß der Intensität der ultravioletten Strahlung im inneren Rohr angesehen, somit für die Durchsichtigkeit der Außenlsg. für das Ultraviolett. Als Außenfl. benutzten Vff. Auszüge aus Pflanzen, die aber — zwecks Vermeidung der Autolyse — mit wss. Säurelsgg. statt mit W. gemacht wurden. Auszüge aus etiolierten Wurzeln u. Stengeln absorbieren ultraviolette Strahlen nur sehr schwach; die Absorption der Extrakte aus Blättern (auch chlorophyllfreien) u. Blüten ist dagegen ganz bedeutend. Außer den Auszügen wurden Lsgg. einiger Enzyme u. Alkaloide in derselben Weise untersucht. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 1007—36. Petrograd, Univ.)

BIKERMAN.

Rósi Meller, *Über den Verlauf des Wachstums bei Bacillus (Proteus) vulgaris in seiner Abhängigkeit von einigen Stoffwechselprodukten*. Bericht über Beobachtungen bei Züchtung des Bacillus in mit seiner Art vorbehandelten u. keimfrei filtrierten eiweißhaltigen Nährlsgg. Sie führen dazu, neben einer thermolabilen, die Maximalzahl der sich entwickelnden Keime verringernden Substanz ein kochfestes anti-proteolyt. Prinzip anzunehmen, das sich in den Leibern der Bakterien u. auch in dem Filtrat der eiweißhaltigen Nährlsgg. findet u. das anfängliche Wachstum in diesen hemmt. Durch dauernde Züchtung junger Kulturen auf den Filtraten ihrer eigenen Kulturfl. wurde ein Stamm gewonnen, der die Fähigkeit zur B. von Anti-protease vollkommen eingebüßt hat. (Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 64. 1—32. Göttingen, Inst. f. landwirtsch. Bakteriol.)

SPIEGEL.

P. Schoenholz und K. F. Meyer, *Untersuchungen über die serologische Klassifikation von B. botulinus*. II. *Agglutination*. (Journ. Immunology 10. 1—53. San Francisco [Cal.], Univ. of California med. school.)

SPIEGEL.

Friedrich Hautmann, *Über die Nektarhefe Anthomyces Reukaufii*. Die kreuzförmige Anordnung der Sproßbäumchen wird durch hohen osmot. Druck (40% Saccharose) u. N-Mangel bedingt. In Nährlsgg. mit Peptonkonz. $> 0,001\%$ wird eine Zwischenform zwischen Kreuz- u. Hefentypus ausgebildet. Von Zuckerarten verwendet der Pilz am besten *Maltose*, *Glucose*, *Fructose* u. *Saccharose*; nach *Lactose* wird das Wachstum ungünstiger. An N-Quellen nutzt der Pilz vor allem *Pepton*, *Asparagin* u. *Harnstoff* aus, weniger gut *Tyrosin* u. *Glykokoll*, am schlechtesten

NH_4 -Salze; Nitrate gar nicht. (Arch. f. Protistenkunde 48. 213—44. 1924. Prag, Deutsche Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 562—63. Ref. BAUCH.) WOLFF.

G. A. Nadson, Über die Primärwirkung der Radiumstrahlen auf die lebendige Substanz. Verss. an Hefezellen. Ra beschleunigt das Lebenstempo; kleine Mengen erregen, größere hemmen bis töten infolge Zellüberregung. Der Mechanismus der Wrkg. von Röntgenstrahlen auf die Zelle ist im Grunde derselbe. (Biochem. Ztschr. 155. 381—86. Leningrad, Staatsinst. f. Röntgenol. u. Radiol.) WOLFF.

Y. Kotake, M. Chikano und K. Ichihara, Über die Einwirkung von *Oidium lactis* auf Tyrosin und seine Abkömmlinge. Oxyphenylbrenztraubensäure wird durch *Oidium lactis* zum Teil *l*-Tyrosin fast quantitativ in *d*-Oxyphenylmilchsäure umgewandelt (vgl. F. EHRLICH u. K. A. JACOBSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 888; C. 1911. I. 1432.) Die Desaminierung ist wahrscheinlich ein hydrolyt. Vorgang. *d,l*-Tyrosin wird asymmetr. gespalten, wenn der Pilz nur ca. 16 Tage darauf einwirkt. Bei der Einw. des Pilzes auf *d*-Tyrosin entsteht ebenfalls *d*-Oxyphenylmilchsäure, jedoch nicht quantitativ, wahrscheinlich wird intermediär Oxyphenylbrenztraubensäure gebildet. *l*-Oxyphenylmilchsäure wird durch *Oidium lactis* in geringer Menge in Oxyphenylbrenztraubensäure übergeführt, *d*-Oxyphenylmilchsäure jedoch gar nicht. (Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 218—28. Osaka, Akad.) GU.

E₅. Tierphysiologie.

Christian Kroetz, Zur Biochemie der Strahlenwirkungen. III. Der Einfluß der Wärmestrahlen auf Blutreaktion, Alkalireserve und Mineralbestand. (II. vgl. S. 252.) Die Senkung der CO_2 -Spannung nach Wärmeeinw. ist bei Vermeidung einer Erhöhung der Körperwärme von keiner Änderung der Alkalireserve des Blutes begleitet; es kommt daher zu einer ausgesprochenen Wärmealkalose. Verschiebungen im Ionengleichgewicht finden unter Wärmeeinw. nicht statt. Die Änderungen im W.- u. Salzbestand des Blutes beschränken sich auf die Abgabe einer eiweiß- u. NaCl-reichen Fl. an das Gewebe. Das Anionendefizit im Serum u. das Teilverhältnis $\frac{\text{(Kalium)} \times \text{(Phosphate)}}{\text{(Calcium)}}$ erfahren keine Zunahme. Im Mineralstoff-

wechsel lassen sich somit keine Umstellungen nachweisen, die zu einer hämatogenen Änderung der Reizschwelle des Atemzentrums führen könnten. Daher hat die Erklärung der flüchtigen Wärmealkalose als einer Hyperventilationsalkalose infolge primärer Erregung des Atemzentrums durch einen nervösen Reflex vom Wärmzentrum her die größere Wahrscheinlichkeit für sich, obwohl stoffliche Veränderungen im Atemzentrum infolge primärer Kolloidumstimmung u. damit eine zentrogene Entstehung der Wärmehyperventilation u. -alkalose nicht ausgeschlossen werden können. (Biochem. Ztschr. 153. 165—72. 1924. Greifswald. Univ.) WOLFF.

Ph. Pagniez, F. Coste und I. Solomon, Wirkung der X-Strahlen auf das Säure-Base-Gleichgewicht des Blutes. Bei Bestrahlung normaler Personen mit X-Strahlen mittlerer Durchdringung (Dosis: 500 R) konnte eine Blutalkalose in 83% aller Fälle festgestellt werden; bei Ultrabestrahlung war die Alkalose bemerkenswert stärker. Die Änderung von p_H betrug im Mittel 4,7% (maximal 20%). Die erzeugte Alkalose, deren Auftreten im wesentlichen unabhängig von der bestrahlten Gegend (Milz-, Leber-, Schamgegend, Hand, Thorax) war, konnte im allgemeinen erst 1 Stde. nach der Bestrahlung festgestellt werden u. dauerte vereinzelt über 24 Stdn. lang an. (C. r. soc. de biologie 92. 489—91.) NITSCHÉ.

J. K. Parnas, Über den Ammoniakgehalt und über die Ammoniakbildung im Blute. II. (I. vgl. S. 244.) Vff. untersuchen den NH_3 -Gehalt u. die B. des NH_3 im Blute von Pferd, Rind, Schwein, Hund, Huhn, Ente, Hammel, Mensch. Die Blutarten verhalten sich hierbei verschieden. Der NH_3 -Gehalt ist im Blute von Huhn,

Ente, Taube etwa 10mal höher als beim Hammel. Der Wert, welchen der NH_3 -Gehalt nach Zers. der NH_3 -bildenden Substanz im Kaninchenblut erreicht, ist 9mal, im Entenblut 15mal höher als im Pferdeblut. Die beobachtete B. von NH_3 entspricht keiner Zers. von Harnstoff. (Biochem. Ztschr. 155. 247—55. Lemberg, Univ.)

WOLFF.

A. Blanchetière, *Gehalt des Blutes an Natrium, Kalium und Calcium nach Ovariectomie und in der Menopause*. Nach Ovariectomie u. in der Menopause konnte an mehreren Fällen absol. Vermehrung des Ca-Gehalts, Verminderung des K-Gehalts im Vergleich mit Na, sowie Verminderung des Alkaligehalts im Vergleich mit dem Erdalkaligehalt festgestellt werden. (C. r. soc. de biologie 92. 491—93.) NITSCHE.

H. Bierry, F. Rathery und R. Kourilsky, *Wird die Glykolyse im Blut der Diabetiker vermindert?* (Vgl. C. r. soc. de biologie 90. 417; C. 1924. I. 2444). Im defibrinierten u. asept. bei 38° behandelten Blut von Diabetikern verschwindet der freie Zucker kontinuierlich; die Intensität der Glykolyse, die sich schon nach 2 Stdn. bemerkbar macht, hängt ab vom Zuckergehalt u. vom Blut der verschiedenen Individuen. In dem Maße, wie der freie Zucker verschwindet, kann der Protein-zucker zu- oder abnehmen; der Gesamtzuckergehalt nimmt im Lauf der Glykolyse ab. *Insulin* wirkt auf die Glykolyse im Blut von Diabetikern ebenso ein wie auf die Glykolyse im Blut normaler Personen. (C. r. soc. de biologie 92. 480—82. NIT.

Bernhard Stuber, *Untersuchungen zur Lehre von der Blutgerinnung*. XII. **Paul Kuhn**, *Über den Nachweis des sogenannten Thrombins im strömenden Blute*. (X. vgl. S. 1335.) Im strömenden Blut konnten reichliche Mengen Thrombin gefunden werden, die in der Wrkg. denen im Serum nicht nachstehen. Vff. betrachteten ihre Verss. als weitere Stütze ihrer kolloidchem. Theorie des Gerinnungsvorganges. (Biochem. Ztschr. 155. 477—84. Freiburg i. Br., Med. Klinik.)

WOLFF.

Edgar Wöhlisch, *Nochmals zum Wesen der Thrombinwirkung*. (Richtigstellung zu der Arbeit von Stuber und Tannhauser.) Vgl. hierzu WÖHLISCH (Biochem. Ztschr. 145. 279; C. 1924. II. 687) sowie STUBER u. TANNHAUSER (Biochem. Ztschr. 149. 374; C. 1924. II. 1699.) (Biochem. Ztschr. 153. 456—58. 1924. Würzburg, Univ.)

Andor Bosányi und Josef Csapó, *Das Säurebindungsvermögen des Bluteserums gesunder und kranker Kinder*. Die Gesamtsäurebindung des Bluteserums wurde mit einer von den Vff. angegebenen Modifikation des Rohrerschen Verf. festgestellt. Die Menge der gebundenen Säure hängt vom Eiweißgehalt des Bluteserums ab. Um die Resultate auf 1% Eiweiß zu beziehen, wurde die durch 1 ccm Serum gebundene Säuremenge mit dem Eiweißprozent dividiert u. mit 100 multipliziert (*Säure-Eiweißquotient*); dieser Quotient bedeutet die in 100 ccm Serum auf 1% Eiweiß entfallende Säuremenge, ausgedrückt in $\frac{1}{100}$ -n. Säure. Der Quotient ist am höchsten bei Säuglingen; mit dem Alter nimmt er stetig ab. Bei Krankheiten ist er erhöht oder erniedrigt. Verminderung beruht auf Umwandlung von Albumin zu Globulin, Vermehrung auf der von Globulin zu Albumin oder Zunahme des Blutalkalis. (Biochem. Ztschr. 153. 185—96. 1924. Budapest, Pázmány-Péter-Univ.)

WOLFF.

Charles Krumwiede, Georgia Cooper und Dorothy J. Provost, *Agglutininabsorption*. Sehr ausführliche Erörterungen u. Unterss. mit dem Endergebnis, daß nur mit dem Bakterientypus, von dem bekannt ist, daß er die Produktion der Agglutinine in einem Serum angeregt hat, der Gehalt desselben an spezif. Agglutinin gemessen werden kann. Daher besteht keine genügende Grundlage für Verf., die die infizierenden Bakterienarten durch Prüfung der Absorptionsfähigkeit verschiedener Kulturen für die im Krankenserum vorhandenen Agglutinine feststellen wollen. (Journ. Immunology 10. 55—239. New York City, Dep. of Health.)

Augustus Wadsworth, Frank Maltaner und Elizabeth Maltaner, *Sp. Untersuchung der Komplementbindungsreaktion bei Tuberkulose*. (Vgl. Journ. Exp. Med. 33. 119; C. 1921. II. 693.) Eine spezif. Rk. wurde im Serum von geimpften

Tieren festgestellt. Sie war aber sehr schwankend u. häufig nicht genügend entwickelt, um mit der Komplementbindungsmethode scharf festgestellt zu werden, deutlich bei spontanen u. experimentellen Infektionen des Rindes. Das befriedigendste Immuserum für Standardisierung der Antigene u. Reagenzien wurde durch intravenöse Impfung von Pferden mit lebenden Kulturen des Tuberkelbacillus gewonnen. Bei menschlicher Lungentuberkulose war die Rk. in der großen Mehrheit der Fälle leicht demonstrierbar, aber auch in einigen sicheren Fällen nicht u. häufig von so geringem Grade, daß nur sorgfältigste Titration eine Unterscheidung von auch bei Nichttuberkulösen auftretenden Rkk. gestattete. — Die in Aceton l. Extrakte des Tuberkelbacillus zeigten bei Titration mit hochwertigem Pferdeimmuserum keine spezif. Antigenwrkg., Extrakte mit Lipoidlösungsm. hohe, Kulturfiltrate oder wss. Auszüge nach Entfernung des Globulins keine. Über die Erhöhung der Wirksamkeit durch Adsorption u. Extraktion mit A. ist schon früher (l. c.) berichtet. Die Wirksamkeit scheint eher an den Lipoiden als an den Eiweißkörpern zu haften, vielleicht aber an einem Lipoideiweiß von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie die Lipoide. Änderungen in der $[H^+]$ beeinflussen sowohl die Aktivität des Komplements als diejenigen der Antigenpräparate. Nach vorheriger Korrektur der $[H^+]$ in den Antigenen erhält die Anpassung der bei der Probe benutzten physiol. Salzlsg. auf $pH = 7,6$ mittels Sörensencher Boratpuffermischung die $[H^+]$ auf dieser Höhe. Als vortreffliches Mittel zur Beseitigung lyt. u. antikomplementärer Substanzen aus wss. Antigenen erwies sich die Dialyse. — Die Unterss. betreffs der prakt. Bedeutung sind noch nicht abgeschlossen, lassen aber die Komplementbindungsrk. mit quantitativer Ausmittlung des Wertes als Hilfsmittel erscheinen, wenn sorgfältige Beobachtung am Krankenbett damit verbunden wird, u. stellen einen prognost. Wert in Aussicht. (Journ. Immunology 10. 241—431. Albany, New York State Dep. of Health.)

SPIEGEL.

Saiji Takanosu, *Über die Änderung der Stickstoff- und Chlorausscheidungen im Harn bei Änderung der Beziehungen zwischen Blut und Gewebe.* Nach geringfügigem Blutentzug mindert sich bei Kaninchen lange Zeit die tägliche N-Ausscheidung, so daß es zu größeren positiven N-Bilanzen als vorher kommt. Die Cl-Ausscheidung ist nur kurze Zeit vermindert u. wird bald wieder normal. Pituitrininjektionen, die zu verminderter Wasserausscheidung führen, bewirken auch eine erhebliche Verminderung der Gesamt-N- u. Gesamt-Cl-Ausscheidung. (Biochem. Ztschr. 153. 242 bis 252. 1924. Bern, Physiol. Inst.)

WOLFF.

Alfred C. Redfield und Archer L. Hurd, *Die Atmungsfunktion der Hämocyane.* Es wurden die Hämocyane von *Loligo peali* (I) u. von *Limulus polyphemus* (II) verglichen. Die Sauerstoffdissoziationskurven, die die Gleichgewichte zwischen O_2 , Hämocyanin u. Oxyhämocyanin darstellen, weichen erheblich voneinander ab bei Ggw. von nur Spuren CO_2 ($\ll 0,5\%$), II hat viel größere Affinität für O_2 . Bei I wird diese Affinität durch Ggw. von mehr CO_2 noch herabgesetzt, bei II hingegen gesteigert. Diese spezif. Eigenschaften der beiden Hämocyane werden mit funktionellen Eigentümlichkeiten der betreffenden Tiere in Beziehung gebracht. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 152—55. HARVARD med. school.)

SPIEGEL.

Eikichi Shioji, *Über den Einfluß des Nahrungsfettes auf die chemische Natur der Fettstoffe im Tierkörper.* Durch Fütterung von zuvor durch Hunger fast fettfrei gemachten Mäusen u. Kaninchen mit entfettetem Fleisch u. Cocosöl oder Leinöl wurde nach Isolierung der reinen Fettsäuren mit Hilfe der Kumagawa-Sutoschen Methode bestätigt, daß das Körperfett durch das Nahrungsfett verändert werden kann, u. zwar am stärksten das Fett des Unterhautbindegewebes, weniger Organfett. Auch die Fettsäuren der Phospholipine des Gewebsfetts ändern sich. — Bei verschiedenen Tierarten sind die Fettsäuren der Phospholipine untereinander ver-

schieden; ebenso die verschiedenen Organe der gleichen Tierart. (Journ. Biochemistry 4 43—72. 1924. Tokyo.) MÜLLER.

A. Palladin, *Einfluß der Unterernährung mit Kohlenhydraten und Eiweiß auf die Harnausscheidung des Kreatins und Kreatinins*. (Vorläufige Mitt.). Im Hundeharn erscheint das Kreatin, wenn das Tier kohlehydratfreie Nahrung erhält; sehr große Eiweißgaben bringen das Kreatin aber zum Verschwinden, wohl weil der Eiweißüberschuß sich in Kohlehydrate umwandelt. Bei proteinfreier Nahrung tritt das Kreatin im Harn auf, wenn der Anteil der Kohlehydrate unter 12% (nach dem Wärmewert berechnet) der gesamten Nahrung gesunken ist. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6.] 1916. 1129—37.) BIKERMAN.

Stephen Veitch Telfer, *Der Mineralstoffgehalt der menschlichen Milch bei normalen und rachitischen Familien*. Es wurde vergleichsweise der Mineralstoffgehalt (Ca, P, Asche u. Fett) in der Brustmilch von 27 Frauen, die in Industriebezirken Glasgows unter ärmlichen Verhältnissen wohnten u. von 12 gesunden Frauen, die auf dem Lande lebten, bestimmt. Bei den letzteren war das Verhältnis von P:Ca nur wenig höher als bei den anderen Frauen. In der Zus. der Milch bei Müttern rachit. u. nicht rachit. Säuglinge wurde kein merklicher Unterschied gefunden; bei beiden war mitunter der Fettgehalt abnorm niedrig. Hierdurch wird SCHABADS Auffassung bestätigt, daß die Säuglingsrachitis sich auch bei Brustmilch mit hohem Kalkgehalt entwickeln kann. (Biochemical Journ. 18. 809—13. Glasgow, Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

H. G. Miller und W. W. Yates, *Beziehung natürlicher Futtermittel und ihrer Behandlung zu Wachstum und Vermehrungsfähigkeit*. Mit k. W. extrahierter u. dann nicht über 100° getrockneter Mais enthält nicht den für die Vermehrungsfähigkeit (Nachkommenschaft) wichtigen Nahrungsfaktor. Dieser Faktor ist vorhanden in nicht extrahiertem Mais, im Weizenkeimling oder seinem alkoh. Extrakt u. im grünen Kohl. (Journ. Biol. Chem. 62. 259—63. 1924.) ARON.

Herbert William Southgate, *Der Nährwert von Gerste, Malz und Malzextrakten gemessen an ihrem Vitamingehalt*. Vf. zeigte in Verss. an Ratten, daß Gerste u. Malz erhebliche u. ziemlich gleiche Mengen an wasserlös. Vitamin B enthalten. Malz wirkt bei Tauben, welche dieselbe Grundnahrung wie die Ratten erhalten, Polyneuritis verhindernd u. heilend. Auch Bier enthält Vitamin B unabhängig von seinem Hefegehalt, aber in geringerer Menge als die zu seiner Herst. verwandte Malzmenge. Einen Anhaltspunkt für die Ggw. einer meßbaren Menge der anderen beiden accessorischen Nährstoffe in der Gerste oder ihren Derivv. läßt sich nicht erbringen. (Biochemical Journ. 18. 769—76. Sheffield, Univ.) HIRSCH-KAUFFM.

Rudolph Albert Peters, *Die Wirkung der salpetrigen Säure auf die antineuritische Substanz in der Hefe*. Behandlung von sauren Extrakten der Hefe mit NaNO₂ vernichtet nicht die Heilwrkg. dieser Extrakte bei polyneurit. Tauben. Histamin wirkt manchmal heilend auf Tauben (in Übereinstimmung mit ABDERHALDEN); tägliche Darreichungen von Histamin können aber den Ausbruch der Symptome nicht verhindern. Die antineurit. Wrkg. kann daher weder auf primären noch auf den meisten sek. Amininen beruhen. (Biochemical Journ. 18. 858—65. Oxford, Univ.; Cambridge, Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Arthur Scheunert und Martin Schieblich, *Zur Kenntnis der Vitamine. III. Über den Vitamingehalt des Bieres*. (I. Vgl. SCHEUNERT, SCHIEBLICH u. SCHWANEBECK, Biochem. Ztschr. 139. 47; C. 1923. III. 1237.) Die Biere (untergäriges „Pilsener“ u. obergäriges „Porter“) wurden im Vakuum bei 42° konz. u. der Sirup dem Futter der Ratten, Tauben oder Meerschweinchen zugesetzt. — Vitamin A u. C fanden sich nicht. Von Vitamin B war nur der wachstumsfördernde Faktor in ganz unwesentlicher Menge (5 l Bier auf 60 kg Ratte) im obergärigen

Bier, noch weniger im untergärigen zu konstatieren. (Chemie d. Zelle u. Gewebe 12. 45. 1924. Leipzig.) MÜLLER.

Breese Jones, Joseph C. Murphy und Otto Moeller, *Die Wirkung langer Aufbewahrung von Eiern bei niedriger Temperatur auf ihren Gehalt an Vitamin A.* 9 Jahre lang in gefrorenem Zustand aufbewahrte Eier verlieren an Vitamingehalt garnicht oder höchstens ganz unwesentlich. Bei Ratten verhinderte Zusatz von 0,25 g täglich das Fortschreiten der Xerophthalmie; 0,1 g täglich bewirkte Besserung der Augen, langsamen Wiederbeginn des Wachstums. (Amer. Journ. Physiol. 71. 265—73. Washington.) MÜLLER.

W. F. Donath, *Änderungen im Prozentgehalt an A-Vitamin und in der Natur des Eiweiß während der Keimung von Katjang idjo (Phaseolus radiatus L.)* A-Vitamin wird während der ersten 8 Tage der Keimung von Phaseolus radiatus gebildet. Es findet sich fast ausschließlich in den jungen Keimlingen, in den Blättern u. Rispen, wenig in den Wurzeln. In dem aus solchen jungen gekeimten Pflanzen bestehenden Volksnahrungsmittel „tao-geh“ ist daher mehr Vitamin enthalten in dem Samen, der „katjang idjo“ heißt. — Die Eiweißstoffe von Phaseolus radiatus ergänzen die im Reis so spärlich enthaltenen Aminosäuren. Sie sind aber nur in den Keimlingen von Phaseolus, also nicht im „katjang idjo“ in ausreichender Menge vorhanden. (Reports of the Dutch-Indian medical civil service 1924. 19 Seiten. Sep. Weltevreden.) MÜLLER.

Sylvester Solomon Zilva, *Die Beständigkeit des Vitamins A im Lebertran gegen Härtungsprozesse.* Bei den teilweise gehärteten Tranen u. bei einem Tran mit einem F. 32°, der zum Teil im strömenden Dampfe von 125° desinfiziert war, fand sich kein meßbarer Verlust an den wachstumsfördernden Eigenschaften. Der bei F. 45° gehärtete Tran war weniger wirksam als der Originaltran, aus dem er bereitet wurde. (Biochemical Journ. 18. 881—82. London, Lister Inst.) HIRSCH-KAUFFM.

Edvard Poulsson, *Eine Bemerkung über die Beständigkeit des Vitamins A im Lebertran.* Bei der Unters. eines 31 Jahre alten Lebertrans an Ratten in der üblichen Weise stellte sich heraus, daß er in Mengen von 2 mg nur in der ersten Woche Wachstum fördert, später trat Wachstumsstillstand oder Gewichtsabnahme auf: Bei 5 mg täglich schien das Wachstum erheblich stärker. Bei Unterss. von zahlreichen frischen Lebertranproben zeigte sich, daß schon weit kleinere tägliche Gaben zwischen 1 u. 2 mg die entsprechende Wrkg. hervorrufen. Mithin scheint bei dem so lange abgelagerten Lebertran doch ein Teil des Vitamins A verloren gegangen zu sein. (Biochemical Journ. 18. 919—20. Christiania, Univ.) HI-KAUFFM.

Gladys Annie Hartwell, *Brustdrüsensekretion. I. Weitere Untersuchungen über die Grenze und Wirkungen eines Eiweißüberschusses. II. Die quantitative Beziehung des Vitamins B zum Protein.* Stillende Rattenmütter erhielten zu einer Brotnahrung Eiweiß in wechselnden Mengen zugesetzt. Schon die geringe Zulage von 0,6 g Casein (82,86% Protein) zu 15 g Brot schafft ungünstige Bedingungen für das Gedeihen der Jungen. Diese gedeihen immer schlechter, je größer die Eiweißzulagen waren u. bei einer Zulage von 6 g Protein bleiben die jungen saugenden Ratten nicht mehr am Leben. — Zwischen Protein u. Vitamin B scheint eine quantitative Beziehung zu bestehen, denn, wenn das Vitamin B zugleich mit dem Protein vermehrt wird, zeigen sich keine üblen Folgen. Bei der säugenden Ratte steht das Vitamin B entweder in Beziehung zum Protein als solchem oder zu dem N-Anteil des Proteinmoleküls. Bei Ggw. von reichlich Vitamin B in der Nahrung hat ein hoher Gehalt an Protein keine nachteilige Wrkg. auf die Nachkommenschaft, jedoch ist das Wachstum der Tiere etwas verzögert. (Biochemical Journ. 18. 785—94.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Arthur Harden und Sylvester Solomon Zilva, *Untersuchung von Gerste, Malz und Bier auf Vitamine B und C.* Das Vitamin B der Gerste wird durch den

Malzprozeß nicht beeinflußt u. ist daher im fertigen Malz reichlich vorhanden, fehlt dagegen in den Keimen. Das antiskorbut. Vitamin tritt im keimenden Korn auf u. ist im frischen Malz vorhanden, fehlt aber im gedarrten Malz. Das von Vff. untersuchte Bier enthielt kein Vitamin B u. C. (Biochemical Journ. 18. 1129—32. London, Lister Institut.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

H. Steenbock, E. B. Hart und J. H. Jones, *Fettlösliche Vitamine*. XVIII. *Sonnenlicht in seiner Beziehung zur Schweinezucht bei gewissen beschränkten Nahrungsmischungen*. (XVII. vgl. S. 1222.) Durch chem. Blut- u. Knochenanalysen u. histolog. Unterss. wird gezeigt, daß Sonnenlicht ein außerordentlich wichtiger Faktor bei der Schweinezucht in nördlichen Ländern ist. Als Ersatz haben sich die Quarzquecksilberlampe u. die offene Kohlenbogenlampe als wirksam erwiesen. (Journ. Biol. Chem. 61. 775—94. 1924. Wisconsin, Univ.)

HIRSCH-KAUFFMANN.

H. Steenbock und M. T. Nelson, *Fettlösliche Vitamine*. XIX. *Die Übertragung verkalkungsfördernder Eigenschaften auf eine Rachitis erzeugende Nahrung durch Bestrahlung*. (XVIII. vgl. vorst. Ref.) Eine Nahrung, die bei Ratten Rachitis hervorruft, kann nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht antirachit. wirken. Bei ihren Verss. verwandten Vff. die von McCOLLUM angegebene Nahrung 3143 teils mit 2% Lebertran, teils mit 5% Butterfett ergänzt oder 10 Min. mit ultravioletten Strahlen behandelt. Der Kalkansatz wurde durch histolog. Unterss. nachgewiesen. (Journ. Biol. Chem. 62. 209—16. 1924. Wisconsin, Univ.)

ARON.

H. Steenbock, Mariana T. Nelson und Archie Black, *Fettlösliche Vitamine*. XX. *Eine modifizierte Technik zur Bestimmung von Vitamin A*. (XIX. vgl. vorst. Ref.) Wachstumshemmung kann nur bei Ggw. des antirachit. Faktors als Beweis des Mangels von Vitamin B angenommen werden. Darauf fußend wurde eine Methode zur Best. des Vitamins A ausgearbeitet, bei der Bestrahlung als antirachit. Agens benutzt wurde. Schweinehirse u. gewöhnliche Hirse enthalten zwar genügend Vitamin A, aber keinen antirachit. Faktor; erst nach Bestrahlung wurde daher ein Anstieg des Wachstums beobachtet. Ähnliches wurde bei Alfalfa nachgewiesen, das, im Dunkeln aufbewahrt, sehr reich an Vitamin A ist. Setzte man es der Sonne, Regen oder Tau aus, so büßte es an Vitamin A. ein. (Journ. Biol. Chem. 62. 275—86. 1924. Wisconsin, Univ.)

ARON.

E. M. Nelson und H. Steenbock, *Fettlösliche Vitamine*. XXI. *Beobachtungen über die Übertragung von wachstumsfördernden Eigenschaften auf Luft durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht*. (XX. vgl. vorst. Ref.) Wenn man Ratten mit ultraviolettem Licht bestrahlt, u. dann zu anderen Ratten, die nicht bestrahlt waren, setzt, so wird das Wachstum der zweiten trotz vitaminarmer Kost u. möglicher Verhinderung des Fressens der Faeces gefördert. Man muß die Tiere aber innerhalb der Käfige bestrahlen, nicht außerhalb. Die Luft selbst nimmt die antirachit. Eigenschaften nicht an. Vielmehr scheinen die Tiere diese doch nur durch Verzehren der Excrete von bestrahlten Tieren zu erwerben. (Journ. Biol. Chem. 62. 575—93. Madison.)

MÜLLER.

Fr. Ständenath, *Über den Einfluß von Lecithin, Cholesterin und Cholesterinderivaten auf die tryptische Verdauung*. Lecithin hemmt stark die trypt. Verdauung im Großvers.; Cholesterin u. -derivv. sind ohne Einfluß. (Biochem. Ztschr. 155. 245—46. Graz, Univ.)

WOLFF.

Hans Handovsky, *Wasser-Stoffwechsel und Heilmittelwirkung*. Betrachtungen über die betreffenden Beziehungen, besonders bei Narkose u. Diurese, teilweise unter Anführung eigener Verss. (Kolloid-Ztschr. 35. 309—13. 1924.)

SPIEGEL.

Bernhard E. Read, *Stoffwechseluntersuchungen mit Chaulmugraß*. I. *Der Einfluß von Chaulmugraß auf den Kalkstoffwechsel*. (Vgl. S. 717.) Bei Kaninchen nimmt der Ca-Gehalt des Harns nach Zufuhr von Chaulmugraß oder des Äthyl-

esters der *Hydnocarpussäure* zu. Bei Hunden erfolgt das Gleiche zugleich mit Steigen des Ca-Gehalts im Kot nur bei Eingabe kleiner Dosen per os. Nimmt die Gesamtdosis durch mehrfache Eingabe zu, so erfolgt Ca-Retention. — Dasselbe sah Vf. nicht beim P- u. Fettstoffwechsel. — Bei Hunden nimmt der Ca-Gehalt des Blutes nach Zufuhr von *Hydnocarpussäureester* zu. — Es findet eine Gewöhnung an die entzündungserregende Wrkg., besonders auf den Magen-Darmkanal, statt. (Journ. Biol. Chem. 62. 515—40. 1924. Peking, Yale Univ. New Haven.) MÜLLER.

Bernard E. Read, *Stoffwechseluntersuchungen mit Chaulmugraöl*. II. *Der Einfluß der „Hydnocarpate“ auf die Stickstoffverteilung im Harn des Hundes*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach Zufuhr von *Chaulmugraöl* oder *Äthylester* der *Hydnocarpussäure* nimmt N im Harn zu. — Nach großer einmaliger oder mehrfacher Zufuhr kleiner Dosen tritt Acidose ein: Abnahme des Gesamt-N, Zunahme des NH_3 -N. — Die Zunahme des Gesamt-N im ersten Falle ist begleitet von Ansteigen des *Kreatinins* im Harn, aber auch bei Zunahme des NH_3 -Anteils steigt das *Kreatinin*, während Gesamt-N gesunken ist. (Journ. Biol. Chem. 62. 541—50. 1924. Peking; Yale Univ. New Haven.) MÜLLER.

Tanoshi Horiuchi, *Versuche über die Beziehung zwischen der Resorption von Kohlenhydraten und dem Blutzucker*. Bei Kaninchen steigt der Blutzucker um etwa 10% des n. Wertes, wenn sie plötzlich in andere Umgebungstemp. gebracht werden. Der Wert geht im Laufe von wenigen Stdn. zum n. zurück. — Zufuhr von Traubenzucker im Hungerzustand steigert den Blutzucker innerhalb 45 Min. maximal. Die Norm wird nach etwa 3 Stdn. wieder erreicht. Bei Rohrzucker dauert dies etwas länger, ebenso bei Dextrin. Im letzten Fall ist die Steigerung auch weniger steil u. geringer. — Gleichzeitige Zufuhr von Traubenzucker u. Fett bewirkt Verlangsamung des Blutzuckeranstiegs u. der Rückkehr zur Norm. Pepton ist ohne nennenswerte Wrkg. — Die Stärke der Glykämie ist annähernd proportional der Größe der Kohlenhydratresorption vom Darm. (Journ. Biochemistry 4. 1—32. 1924. Tokyo.) MÜLLER.

Luigi Tocco-Tocco, *Beitrag zur Kenntnis des Wirkungsmechanismus von Substanzen, welche bei Tieren Glykosurie hervorrufen*. (Pflanzenpharmakologische Untersuchungen.) Ausgehend von Analogien zwischen tier. u. pflanzlichem Stoffwechsel wurden Glykosurie erzeugende Substanzen auf das Wachstum von Getreidekeimlingen untersucht. NaCl u. HgCl_2 hemmten B. u. Verbrauch von Zucker unter gleichzeitiger starker Wachstumsbehinderung. *Cr*, *U*, *Coffein* bewirkten starke Zuckerrückbildung ohne wesentliche Beeinflussung des Verbrauchs, wobei die Keimung von stärkeren Dosen gehemmt, von schwächeren zum Teil etwas beschleunigt wurde. *Canthariden*, *Adrenalin* u. *Phlorizin* steigerten Zuckerbildung u. -verbrauch. (Biochim. e terap. sperim. 11. 260—71. 1924. Messina, Istit. di farmacol. e di terap.; Ber. ges. Physiol. 29. 569. Ref. LAQUER.) WOLFF.

Mototarō Nakayama, *Der Einfluß von kohlenhydratarmer Kost und von Adrenalin-Injektion auf die Zuckerausscheidungsschwelle*. (Vgl. S. 696.) Beim Menschen steigt der Schwellenwert der Zuckerausscheidung von n. 0,13—0,18% nach einem Tage mit kohlenhydratarmer Kost auf 0,18—0,25% an. — Er ist bei Adrenalinglykosurie 0,02—0,09% höher als bei alimentärer. (Journ. Biochemistry 4. 139—61. 1924. Tokyo.) MÜLLER.

Thorne M. Carpenter, *Längeres Hungern in seiner Wirkung auf die Zusammensetzung des Harns beim jungen Stier*. Die Befunde bei 2 Hungertieren werden wiedergegeben. Bemerkenswert ist, daß keine Tendenz zu Ketosis bestand, obwohl der respirator. Quotient ebenso schnell wie beim Menschen auf einen Hungerwert sank, also nicht etwa das Verhältnis von zers. Kohlenhydrat zu zers. Fett hoch war. Dieses Verhältnis ist also vielleicht nicht eine notwendige Ursache

der Ketosis. (Proc. National Acad. Sc. Washington 11. 155—60. Boston [Mass.], CARNEGIE Inst. of Washington.) SPIEGEL.

H. S. Shim, *Über den Einfluß der Leukocytose auf die Harnsäureausscheidung*. Die Vermehrung der Harnsäureausscheidung nach verschiedenartiger Ernährung (Reis, Fleisch) oder nach Injektion von Adrenalin oder Pilocarpin geht nicht regelmäßig mit einer Leukocytose parallel. Leukocytenzerfall kann nicht die Ursache der Harnsäurezunahme sein. (Journ. Biochemistry 4. 173—84. 1924. Tokyo.) MÜ.

Ragnar Berg, *Zur Frage der Beeinflussung des Eiweißumsatzes durch Säurezufuhr*. (Vgl. GEIL, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 102. 10; C. 1924. II. 492.) Die frühere Behauptung des Vf., daß bei Säurezufuhr der Eiweißbedarf gegenüber dem Bedarf bei basenreicher Kost ansteigen soll, sucht GEIL zu widerlegen, untersuchte aber den Eiweißumsatz des hungernden Hundes mit u. ohne Säurezufuhr. Weitere Einwände beziehen sich auf die Genauigkeit der Methodik. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 105. 218—19. Weißer Hirsch, Physiol.-chem. Lab.) WOLFF.

Erich Hesse, *Die Stoffwechselwirkung der Phosphatide (Lecithine)*. Benutzt wurden die Riedelschen Präparate *Lecithin ex ovo purissimum*, *Hydrocithin*, *Gehirnlecithin* u. *Phytocithin*, ferner *synthet. Lecithin* u. Gehirnätherextrakt eines Pferdes. Bei Mäusen bleiben Zulagen von synthet. Lecithin u. Phytocithin auf die Zus. der Tiere ohne Einfluß. Durch die anderen genannten Präparate dagegen steigt das Körpergewicht an oder es tritt Fettablagerung ein. Auch nach Fütterungsverss. an Kaninchen haben die Phosphatide eine spezif. Einw. auf den Fettsatz. Der Fettsatz beruht mit auf einer Mehrbildung von Fett aus Kohlenhydraten. Auch an Menschen ist oft bei länger dauernder Aufnahme von Hydrocithin bezw. Lecithin eine Körpergewichtszunahme zu beobachten, die wohl mit einer Zunahme des Fettbestandes in Zusammenhang steht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 105. 185 bis 207. Breslau. Univ.) WOLFF.

Giuseppe Tesauo, *Über die Milchsäurebildung in Warmblütermuskeln bei der Wärmestarre*. In frischen, k. zerkleinerten Hundemuskeln fanden sich 0,11—0,13% Milchsäure, nach 40 Min. bei 38° ca. 0,15%, bei längerem Aufenthalt oder höherer Temp. 0,2—0,3%, bei Totenstarre oder bei kräftiger Reizung bei höherer Temp. 0,4—0,45%. (Arch. di scienze biol. 6. 191—97. 1924. Neapel, Istit. di fisiol.; Ber. ges. Physiol. 29. 561. Ref. LAQUER.) WOLFF.

Y. Kotake, *Über die Desaminierung der Aminosäuren und wechselseitige Umwandlung der dabei entstandenen Produkte im tierischen Organismus*. II. (I. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 241; C. 1923. I. 117.) Zusammenfassender Rückblick auf die früheren Arbeiten, die zu dem Ergebnis führen, daß eine Aminosäure im Organismus hydrolyt. oxydativ oder intramolekular desaminiert werden kann u. daß seine Alkoholsäure, welche im Organismus aus einer Aminosäure primär durch hydrolyt. Desaminierung oder sekundär durch Red. der auf oxydativem Wege entstandenen Ketosäure gebildet wird, stets opt. aktiv ist u. unabhängig von ihrer Bildungsweise gleichgerichtete Drehung zeigt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 240—42. Osaka, Akad.) GUGGENHEIM.

Josef Melly und Andreas v. Rötth, *Tierische Calorimetrie*. IV. *Über die umsatzsteigernde Wirkung des abgebauten Eiweißes, nebst einigen Betrachtungen über die Berechnung von derlei Wirkungen*. (III. vgl. ASZÓDI, S. 252.) Aus der Wrkg. der rein isolierten Aminosäuren kann auf die des intakt eingeführten Eiweißes gefolgert werden, wie die Umsatzsteigerung nach *Erepton*zufuhr beweist. (Biochem. Ztschr. 153. 285—97. 1924. Budapest, Univ.) WOLFF.

Alexandra Jefimow und W. Jefimow, *Vitale Färbung und photodynamische Erscheinungen*. Benutzt wurden *Neutralrot*, *Methylenblau*, *Vesuvin*, *Toluidinblau*. Die meisten sogenannten Vitalfarbstoffe wirken photodynam., d. h. sie töten die

Protozoen bei Licht. Der Unterschied in der Lebensdauer der vitalgefärbten Infusorien bei Licht u. im Dunkeln ist sehr groß; im Sonnenlicht tritt der Tod nach 10 Min. ein, im Dunkeln nach 5 Tagen. Man kann die gefärbten Infusorien vor der Wrkg. des Lichtes durch Zufügung von Eiweiß schützen; die Lebensdauer wird dadurch vielfach erhöht. Nicht oder schwach photodynam. erwiesen sich *Indigocarmin*, *Kongorot*, *Nilblau*, *Dahlia*, *Methylviolett*, *Fuchsin*, *Viktoriablau*, *Neutralviolett* u. *Bismarckbraun*. (Biochem. Ztschr. 155. 376—80. Moskau, Inst. f. exp. Biol.) WOLFF.

Carl Holtermann, *Über vitale Gewebefärbung unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen*. Jungen Mäusen wurde 1%ig. *Trypanblau* oder 5%ig. *Lithioncarmin* injiziert, vereinzelt gesätt. Lsg. von *Indigocarmin*. Namentlich an der Niere tritt nach Bestrahlung erhöhte Speicherung von Farbstoff auf. (Strahlentherapie 17. 158—74. 1924. Tübingen, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 532. Ref. LEVY-DORN.) Wo.

Carl Holtermann, *Zur Frage der Beeinflussung der Vitalfärbung durch Röntgen- und Radiumstrahlen*. Verschiedene Vitalfarbstoffe verhalten sich in ihrer Beeinflussbarkeit durch Röntgenstrahlen verschieden. Der Insult der Vitalfärbung u. die Röntgenbestrahlung addieren sich. (Strahlentherapie 17. 362—65. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 532. Ref. HOLTHUSEN.) WOLFF.

D. Michail und P. Vancea, *Über den Widerstand der geteerten Hornhaut bei der Einwirkung von physikalischen, chemischen und infektiösen Agenzien*. (Vgl. S. 2173.) Die mit Teer behandelte Hornhaut des Kaninchenauges ist weniger widerstandsfähig gegenüber physikal. (Hitze) u. chem. Einflüssen (H_2SO_4 ; NaOH) als die normale, zeigt jedoch einen starken Widerstand gegenüber infektiösen Einflüssen (dem Parenchym experimentell eingepfropften Pneumokokkenkulturen). (C. r. soc. de biologie 92. 717—20.) NITSCH.

M. Sawadowski, *Die Rolle des Sauerstoffs bei der Segmentation der Eier von Ascaris megalcephala*. (Vorl. Mitt.). Durch Eintragen in eine Stickstoffatmosphäre oder durch Eintauchen in Quecksilber kann die Entw. des Eies der *Ascaris megalcephala* in beliebigem Stadium der Keimbildung gestoppt werden. Sind die Eier sogar nach einem 4-monatlichen Aufenthalt ohne O_2 in die Luft zurückgebracht, so setzt die Entw. wieder ein, obwohl sie nun nicht immer zum normalen Wurm führt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1916. 949—52.) BIKERMAN.

Z. Otani, *Über das Verhalten der Brenztraubensäure im Tierkörper und in der überlebenden Leber*. Überlebende Hundeleber vermag bei Durchströmung Brenztraubensäure in *d*-Milchsäure überzuführen. *d*-Glucose liefert ebenfalls *d*-Milchsäure, jedoch nicht in so ausgedehntem Maße wie Brenztraubensäure. Die Umwandlung der letzteren in Milchsäure braucht also nicht über Glucose zu gehen. Bei subcutaner Verabreichung größerer Mengen Brenztraubensäure an Kaninchen u. Hunde waren im Harn in einzelnen Fällen geringe Mengen *d*-Milchsäure nachweisbar; in einzelnen Fällen waren dieselben jedoch nicht anwesend oder statt ihrer die *d,l*-Form. (Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 229—39. Osaka, Akad.) GUGGENHEIM.

B. Konishi, *Über die Zersetzung der Urocaninsäure im tierischen Organismus*. (Vgl. KOTAKE u. KONISHI, Ztschr. f. physiol. Ch. 122. 230; C. 1923. I. 116.) Nach Verfütterung von 3—5 g Urocaninsäure (*Imidazolacrylsäure*) an Hunde u. Kaninchen läßt sich der gesamte damit verabreichte N im Harn als Harnstoff nachweisen, woraus zu schließen ist, daß die Urocaninsäure im Organismus des Herbi-, wie Carnivoren abgebaut wird. Ihre Zufuhr bewirkte keine Steigerung der Kreatininausscheidung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 181—88.) GUGGENHEIM.

M. Konishi, *Über die Urocaninsäurebildung aus den verschiedenen optischen Modifikationen des Histidins*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach subcutaner Injektion von *d,l*-Histidin — 4×5 g innerhalb von 4 Tagen — wird vom Hund nur $\frac{1}{3}$ soviel Urocaninsäure im Harn ausgeschieden wie nach Eingabe von *l*-Histidin. Nach

Verabreichung von *d*-Histidin konnte gar keine Urocaninsäure nachgewiesen werden. Unverändertes *d*-Histidin war im Harn nicht nachweisbar. Es wird offenbar in anderer Weise abgebaut als *l*-Histidin. Der Hund vertrug die Injektionen von *d*-Histidin weniger gut als diejenigen von *d,l*-Histidin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 189—92.)

!GUGGENHEIM.

M. Konishi und Y. Tani, *Über das Verhalten der Imidazolpropionsäure im Hundekörper*. (Vgl. vorst. Ref.) Nach subcutaner Darreichung von 20 g Imidazolpropionsäure (Darst. anlehnend an KNOOP u. WINDAUS, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 144; C. 1905. II. 830) an einen Hund konnte im Harn gar keine Urokaninsäure nachgewiesen werden. Etwa 10% der verabreichten Imidazolpropionsäure fanden sich unverändert im Harn wieder. Daneben etwa 10% einer in ihrer Konst. noch nicht vollkommen ermittelten Säure $C_6H_8O_3N_2 + H_2O$ wahrscheinlich eines Oxydationsprod. der Imidazolmilchsäure. Zur Isolierung der Imidazolpropionsäure wurde der zum Sirup eingedickte Harn mit h. A. extrahiert. Beim Erkalten scheiden sich rosettenförmige Krystalle ab. Das Filtrat fällt man mit Phosphorwolframsäure. Der in h. W. l. Teil des Nd. krystallisiert beim Erkalten. Er wurde mit Baryt zerlegt, worauf nach Konz. die Imidazolpropionsäure aus Aceton krystallisierte. Die aus dem A. abgeschiedenen rosettenförmigen Krystalle waren wahrscheinlich obige Oxyimidazolpropionsäure, $C_6H_8O_3N_2 + H_2O$, weiße Prismen aus W. + Aceton, F. 206—207°. Das Krystallwasser entweicht bei 100°. Wl. in k. W., swl. in h. A., unl. in Ä. u. Aceton. Fällbar mit soda-alkal. Sublimatlg. Diazork. positiv. Auch nach subcutaner u. oraler Eingabe von 10—12 g *l*-Imidazolmilchsäure pro die scheidet der Hund keine Urocaninsäure aus. Diese wird zu 50—60% wieder unverändert im Harn ausgeschieden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 193—98. Osaka, Med. Akad.)

GUGGENHEIM.

M. Okagawa, *Über den Einfluß des optischen Drehungsvermögens (oder der Konfiguration) auf die Zellpermeabilität*. Kaninchenerythrocyten in physiolog. Kochsalzlg. suspendiert, besitzen für *l*-Histidin ein größeres Permeabilitätsvermögen als für *d*-Histidin. Dieses wurde dadurch bestimmt, daß man nach Abzentrifugieren des Blutkörperchenbreis das im Zentrifugat verbliebene *l*- u. *d*-Histidin colorimetr. ermittelte. *l*- u. *d*-Histidin besitzen in W. die gleiche Löslichkeit — 5 ccm W. lösen bei 20° 0,0818 bzw. 0,0812 g — während die Löslichkeit von *d,l*-Histidin geringer — 0,0636 g in 5 ccm bei 20° — ist. Die stalagmometr. gemessene Oberflächenspannung von *l*-, *d*- u. *d,l*-Histidinlgg. erwies sich nahezu gleich, bei der Racemverb. war die Tropfenzahl nur unwesentlich geringer. Die verschiedenartige Permeabilität der Blutkörperchen für die opt. Komponenten des Histidins bietet vielleicht eine Erklärung für (das von KONISHI (vgl. auch vorst. Ref.) beobachtete verschiedenartige Verh. des Histidins im Kaninchenorganismus bei der B. von Urokaninsäure. Wie der Eintritt (vgl. KOTAKE u. OKAGAWA, Journ. Biochemistry I. 159; C. 1922. III. 582), so erfolgt auch der Austritt von *l*- u. *d*-Oxyphenylmilchsäure in die Blutkörperchen verschieden rasch. (Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 211 bis 217. Osaka, Akad.)

GUGGENHEIM.

Z. Matsuoka, S. Takemura und N. Yoshimatsu, *Beiträge zur Kenntnis der Kynurensäurebildung im Tierkörper*. In der überlebenden Leber wird *l*-Tryptophan u. Indolbrenztraubensäure in Kynurensäure verwandelt (MATSUOKA u. TAKEMURA, Journ. Biochemistry I. 175; C. 1924. I. 1226) u. zwar erfolgt die Desaminierung vorzugsweise in den Reticuloendothelien, während die Umlagerung in die entsprechenden Alkoholsäuren in den Parenchymzellen stattfindet. Durch Carminvitalfärbung wird beim Kaninchen die Kynurensäurebildung nicht beeinflußt. Aus *d,l*-Tryptophan wird viel weniger Kynurensäure gebildet, als aus *l*-Tryptophan. Wahrscheinlich ist *d*-Tryptophan hierbei überhaupt nicht beteiligt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 199—205.)

GUGGENHEIM.

Z. Matsuoka und N. Yoshimatsu, *Über eine neue Substanz, die aus Tryptophan im Tierkörper gebildet wird.* (Vgl. vorst. Ref.). Kaninchen erhielten größere Mengen (16—30 g) l-Tryptophan innerhalb 4 bzw. 6 Tagen. Der Harn wurde mit 25%ig. H₂SO₄ angesäuert, mit Ä. überschichtet u. einige Tage stehen gelassen. Beim mehr-tätigen Stehen schied sich eine in Nadeln kristallisierte Substanz aus, welche von der beigemengten Kynurensäure mit h. W. abgetrennt wurde. Die Kynurensäure blieb ungel. zurück. Die neue Verb. ist ein Sulfat vom F. 170—190°. Nach Entfernung der H₂SO₄ wurde aus 50%ig. A. eine Verb. C₁₃H₁₁N₂O₆ erhalten, gelbliche 6-seitige Tafeln, F. 195—196°. Dunkelfärbung bei 170°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 206—10. Osaka, Akad.) GUGGENHEIM.

D. Daniélopolu, D. Simici und C. Dimitriu, *Wirkung des Tabaks auf die Motilität des untersuchten Magens beim Menschen mit Hilfe der graphischen Methode.* Beim Rauchen von Zigarren mittlerer Größe wurde im allgemeinen zunächst eine kurze Phase von Hyperkontraktibilität, dann — 10—15 Min. nach Beginn des Rauchens — eine lange Phase von Paralyse der Magenkontraktibilität beobachtet (etwa 1 Stde. anhaltend). (C. r. soc. de biologie 92. 535—38. Bukarest, Univ.) NITSCHIE.

Erich Gabbe, *Einwirkung des Insulins auf Frösche. Ein Beitrag zur Entstehung der Krämpfe nach Insulin.* Die beim Frosch 1—4 Tage nach Insulininjektion auftretenden Krämpfe gehen vom Rückenmark aus, sie beruhen außerdem auf erhöhtem Reizzustand der Muskeln. Auf die Krämpfe folgt Lähmung, die auch zentral bedingt ist. Während der Krämpfe ist der Blutzuckerspiegel n. oder leicht erhöht, im Lähmungsstadium stets erniedrigt. Zuckermangel kommt daher für die Entstehung der Insulinkrämpfe beim Frosch nicht in Betracht. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 105. 208—17. Halle, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Ernst Wiechmann, *Über den Einfluß des Insulins auf den Aminosäuregehalt von Blut und Harn beim Diabetiker.* Nach Insulininjektion nimmt der Gehalt an Aminosäuren im Gesamtblut wie in den Blutkörperchen beim Diabetiker ab. Bei ihm wie beim Gesunden erfolgt dasselbe durch Einnahme von Traubenzucker. Nur bei schwerem Diabetes ändert sich der Aminosäuregehalt nicht. — Auch die Ausscheidung an Aminosäure-N im Harn sinkt beim Diabetiker nach Insulin. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 44. 158—67. 1924. Köln.) MÜLLER.

A. Gottschalk, *Bemerkungen zu V. Laufbergers Mitteilung: Versuche über die Insulinwirkung.* (Vgl. Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 42. 570; C. 1924. II. 2185.) Bei Leberdurchblutungen kann man durch das Abfangverf. nur den Anteil an Acetaldehyd fixieren, der den physiolog. Umwandlungen entgeht, nicht wie beim Arbeiten mit Organbrei die ganze als Zwischenprod. entstehende Aldehydmenge. — Der erstgenannte Anteil kann durch Insulin gar nicht verändert werden, daher fand LAUFBERGER auch keine Aldehydzunahme. (Ztschr. f. d. ges. exp. Med. 44. 256. 1924. Berlin.) MÜLLER.

Christen Lundsgaard und Svend Aage Holbøll, *Wirkung von Insulin und Muskelgewebe auf Traubenzucker im Reagenzglas.* (Vgl. S. 708.) Durch Dialyse mit in 80%ig. A. getrockneten Kollodiumsäcken gegen 0,9%ig. NaCl-Lsg. wurde eine ganz eiweißfreie Lsg. aus dem Gemisch von Blut oder Muskelsubstanz u. Traubenzucker gewonnen. Die opt. Drehung änderte sich nicht durch Zusatz von Insulin zum Blut. Wenn dagegen Muskelgewebe u. Insulin zu Lsgg. von Glucose gesetzt war, nahm die opt. Drehung, aber nicht die Reduktion im Dialysat ab. Insulin oder Muskelgewebe allein hatten diese Wrkg. nicht. — Das Gewebe verliert seine Wrkg. nach Erhitzen auf 37° 2 Stdn. lang. — Die Umwandlung der übl. Glucose in die andere Modifikation war in den Verss. reversibel, doch verlief die umgekehrte Rk. viel langsamer. — Zusatz von Magensaft zum Dialysat beschleunigt die Rückverwandlung nicht. — Insulin, weder allein, noch mit Muskelgewebe, verbrennt

Zucker, noch verwandelt Zucker in Glykogen. (Journ. Biol. Chem. 62. 453—69. 1924. Kopenhagen.) MÜLLER.

H. Zondek und H. Bernhardt, *Über die Beeinflussbarkeit der Hypophysenhinterlappenextrakte*. (Vgl. ZONDEK u. UCKO, Klin. Wchschr. 3. 1752; C. 1924. II. 2175.) Die Wrkg. von Hinterlappenextrakt (*Physormon*) wird durch Kombination mit *KCl* gesteigert, durch Zusatz von *CaCl₂* dagegen stark gehemmt (Vers. an Diabetes insipidus-Kranken u. Gesunden, Hündinnen). Der Angriffspunkt auch des Hypophysenhinterlappensekretes liegt peripher. (Ztschr. f. klin. Med. 101. 312—19. Berlin, Charité.) WOLFF.

Käte Fuerst, *Verminderung der Entzündungsbereitschaft durch Säurezufuhr. Das Wesen der entzündungshemmenden Wirkung des Atophans*. Bei Entzündung durch Senföl an der Kaninchenhaut wirkt *HCl* in derselben Art entzündungshemmend wie *CaCl₂*; in beiden Fällen kommt es zu einer Verschiebung des Basen-Säuregleichgewichts nach der sauren Seite. Bei der Entzündungshemmung durch Atophan bleibt das *CO₂*-Bindungsvermögen des Blutes ungestört, es kommt aber zu einer starken Erniedrigung der Hauttemp., die ebenso wie die durch örtliche Abkühlung hervorgerufene entzündungswidrig wirkt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 105. 238—48. Königsberg, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Wm. A. Kepner und D. L. Hopkins, *Reaktionen der Hydra auf Chloreton*. 1%ig. wss. Chloretonlg., in den Gastralraum injiziert, ist für die Neuronen kein Gift. Die indirekt durch das Nervengewebe angeregten Muskeln, d. h. die ektodermalen, können nicht mehr bewegt werden, während die entodermalen die Fähigkeit der Kontraktion behalten. (Journ. of exp. zool. 39. 437—48. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 554. Ref. CORI.) WOLFF.

Bruno Poliak, *Anatomische Veränderung bei der experimentellen Acetonvergiftung*. Die Verss. bestätigen ältere von ALBERTONI u. PISENTI (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 1885), daß mit Dauer der Acetoneinw. die Nierenschädigung zunimmt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 105. 220—23. Bologna, Univ.) Wo.

G. Analyse. Laboratorium.

A. Janzig, *Flasche für kohlenstofffrei zu haltendes Wasser*. Nachdem das W. genügend ausgekocht worden ist, wird es mittels eines Gummistopfens, der ein ungefähr rechtwinklig von der senkrechten Richtung abgebogenes Natronkalkröhrchen trägt, verschlossen. (Chemist-Analyst 1925. Nr. 43. 22. Minneapolis [Minn.]) RÜHLE.

Max M. Hale, *Unbrauchbar gewordene Geräte aus Palometall, Palladium-Goldlegierung*. Geräte aus Palometall werden für analyt. Arbeiten leicht unbrauchbar. Um sie aufzuarbeiten, empfiehlt Vf., sie in Königswasser zu lösen u. bis zur beginnenden Abscheidung einzuengen. Man löst dann wieder zu klarer Lsg. mit 50 cem 20%ig. *HCl* u. verd. mit W. auf etwa 1½ Liter. Man reduziert nun mit 25%ig. Ameisensäure (8—10 oz.) u. erwärmt, wobei sich Au als schwammige M. abscheidet, die leicht zu reinigen ist. Das Filtrat neutralisiert man mit wss. *NH₃* bis Fällung beginnt, versetzt mit 100 cem 25%ig. Ameisensäure, sowie mit *NH₄*-Acetat (2 oz.) u. kocht anhaltend bis die Lsg. farblos geworden ist (nach 1½ Stde.). Nun filtriert man das Pd ab, trocknet u. wägt. Aus 30 g Palometall erhält Vf. hiernach 21,0 g Au u. 8,8 g Pd. (Chemist-Analyst 1925. Nr. 43. 7—8. Ottawa [Ont.]) RÜHLE.

G. R. D. Hogg, *Eine Notiz über die Wärmeleitung längs des Halses eines Metallvakuumgefäßes, welches flüssigen Sauerstoff enthält*. Vf. leitet eine Anzahl von Formeln ab, mit deren Hilfe man die durch den Hals eines metall. Dewargefäßes bedingten Verluste an fl. *O₂* berechnen kann. Ferner können aus den äußeren

Dimensionen des Gefäßes die inneren Abmessungen des Halses berechnet werden. (Trans. Faraday Soc. 20. 327—36. 1924.) BECKER.

Harlan W. Johnson, *Ein einfacher Mikropipettenhalter*. Der an Stelle der Barberschen u. Chamberschen Mikromanipulatoren empfohlene einfache Mikropipettenhalter dient hauptsächlich zur Isolierung einzelner Mikroorganismen. (Journ. of bacteriol. 8. 573—75. 1923; Ber. ges. Physiol. 29. 532. Ref. PETERFI.) WOLFF.

Harold W. Sloyer, *Umarbeitung einer einfachen Bürette in eine selbsttätige*. Vf. beschreibt an Hand zweier Skizzen die Herst. einer Bürette zum selbsttätigen Einstellen des Nullpunktes aus im Laboratorium vorhandenem Materiale. (Chemist-Analyst 1925. Nr. 43. 20—21. Easton [Pa.]) RÜHLE.

C. I. Fortner, *Selbsttätiges Filtrieren*. An Hand einer Skizze beschreibt Vf. das selbsttätige Filtrieren Fehlingscher Lsg. durch einen Goochischen Tiegel in eine Saugflasche. Die Flasche, die die Fl. enthält, wird mit einem Kautschukstopfen, der ein sich verzweigendes Glasrohr trägt, verschlossen, umgekehrt u. mit dem verzögerten Ende des Glasrohres etwa halbwegs in den Goochischen Tiegel eingeführt, so daß sich der Spiegel der Fl. im Tiegel selbsttätig in Höhe der Spitze hält. (Chemist-Analyst 1925. Nr. 43. 24. London [Canada]) RÜHLE.

Brunolf Brukner und Willy Overbeck, *Ultrafiltration unter Druck*. Es wird eine modifizierte Form eines App. zur Ultrafiltration bis zu Drucken von 100 at beschrieben, der sich von den früheren Typen hauptsächlich durch Anwendung einer vollkommen glatten Siebplatte, durch Fortfall der Reduzierventile u. des an die Siebplatte angegossenen Metalltrichters u. durch Vermeidung jeglicher Schiffe u. Stopfbuchsen unterscheidet. Der App. besteht aus Messing u. ist an den mit Fl. in Berührung kommenden Teilen verzinkt; die Dichtung an der Siebplatte u. am Ventilgehäuse erfolgt durch einen Ring von Vulkanfaser. Um die Filtrationsgeschwindigkeit möglichst konstant zu halten, sind kräftige elektromagnet. Rührer — ein rotierender u. ein auf- u. abgehender — eingebaut. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 192—96. Göttingen, Univ.) KRÜGER.

H. Bechhold und V. Szidon, *Ultrafiltration nichtwässriger Lösungen*. Vff. erzeugen für nichtwss. Lsgg. durchlässige Ultrafiltermembranen durch Koagulation von Celluloseesterlsgg. durch organ. Lösungsmm.; als Träger der Membranen dienen die Ultrafiltergeräte nach BECHHOLD-KÖNIG. Brauchbare Filme wurden aus *Triacetylcellulose* in Aceton gel. u. aus Ätherkollodium durch *Bzn.*, *Bzl.*, *Toluol*, CCl_4 u. *Tetralin* erhalten; *Bzl.* u. Toluol gaben die besten Durchflußgeschwindigkeiten. Eisessigkollodium erwies sich als unbrauchbar. Die relative Porosität der Filter wurde bestimmt u. danach die relative Teilchengröße der Oleosole von ZnS , CdS , Fe_2O_3 u. *Graphit*, in *Bzl.* gel., ermittelt. Die Lsgg. von *Eisen-* u. *Kupferoleat* in *Bzl.* u. die Benzolsole verschiedener organ. Farbstoffe erwiesen sich mit Ausnahme von *Benzopurpurin* u. *Viktoriablau* als hochdispers, wahrscheinlich als molekular-dispers; Diffusionsverss. mit den Farbstoffen in Al-Oleat-Benzolgem. u. in Kautschukgallerten führten zu demselben Ergebnis. Die Filter wurden ferner an Lsgg. von Parakautschuk, Montanwachs, Mastix u. asphaltartigem Erdöl geprüft; bei den Mastixsolen trat keine Fraktionierung ein; Asphalt wurde aus *Bzl.* größtenteils, aber nicht durch Ultrafilterwrkg., sondern durch Adsorption entfernt. (Kolloid-Ztschr. 36. Erg.-Bd. 259—71. Frankfurt a. M., Inst. f. Kolloidforsch.) KRÜGER.

R. Brinkman und J. v. d. Velde, *Die quantitative Untersuchung biologischer Flüssigkeiten auf Substanzen mit starker Oberflächenaktivität*. Die Tropfenzahlmethode ist für die Unters. von biol. Fl. auf capillarakt. Substanzen unzulänglich. Dagegen erwies sich ein Verf. als brauchbar, bei dem die capillarakt. Substanzen in monomolekularer Schicht ausgebreitet werden u. dann die Oberfläche dieser Schicht gemessen wird. (Biochem. Ztschr. 155. 187—96. Groningen, Univ.) WOLFF.

K. Becker, *Quantitative Spektralanalyse mit Böntgenstrahlen*. Besprechung der Arbeiten von COSTER u. NISHINA (S. 1889) u. von GLOCKER u. FROHNMAYER S. 1888). (Metallbörse 15. 766.) BECKER.

N. R. Campbell und **H. W. B. Gardiner**, *Photoelektrischer Farbenvergleich*. Vf. belichten eine Rb u. eine Na-Zelle, deren Empfindlichkeitsmaximum verschieden ist, mit Glühlampen von verschiedener Fadentemp. u. berechnen aus den photoelektr. Strömen der beiden Zellen die Lichtintensität (Farbtiefe) der Lichtquelle. Temperaturschwankungen von $0,5^\circ$ werden bei 2400° abs. Fadentemp. noch registriert Doch ergibt sich keine hinreichende Proportionalität zwischen der Lichtstärke u. dem Photostrom. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind ausführlich beschrieben. (Journ. Scient. Instruments 2. 177—87. London, Gen. Electr. Co.) BE.

Ch. Moureu, *Berthelots calorimetrische Bombe und die neue Bombe nach Moureu-Landrieu*. (Vgl. S. 2323.) Die neue Bombe ist nicht zylindr., sondern der Querschnitt verengt sich zum Deckel hin; sie ist zweiteilig (Schraubgewinde im Inneren des Deckels). Die alte u. die neue Bombe werden abgebildet. (La Nature 1925. 231—33. Paris, Coll. de France.) W. A. ROTH.

Elemente und anorganische Verbindungen.

Wm. B. Byers, *Bemerkung über Bisulfatschmelze*. Es wird empfohlen, die fertige Schmelze, die hauptsächlich Fe-Oxyde, Ti u. Al u. ungel. SiO_2 enthält, unmittelbar auf eine k., saubere, polierte Al-Platte zu gießen. Die Schmelze läuft zu dünner Schicht aus, kühlt sehr schnell aus u. ist sehr leicht von der Platte abzuheben u. zu lösen, wodurch sehr viel Zeit erspart wird. Auf der Platte verbleibende Spuren der Schmelze sind leicht abzulösen. Die Al-Platte wird nicht angegriffen; außerdem schadete es nichts, wenn ein Angriff stattfände, denn Al wird gewöhnlich aus dem Unterschiede zu 100 berechnet u. nicht unmittelbar bestimmt. (Chemist-Analyst 1925. Nr. 43. 16. Hamilton [Ont.]) RÜHLE.

W. Jefimow, *Über die colorimetrische Methode der Sauerstoffbestimmung*. Bei der colorimetr. Best. des O_2 mittels *Indigocarmins* wird der zu untersuchenden Lsg. Leukobase zugesetzt u. die Farbintensität mit 9 Standardlsgg. des Indigocarmins von verschiedenen Konz. verglichen. Die Intensität der Färbung steigt mit zunehmender O_2 -Menge. Der O_2 ist in 1 cem Lsg. bestimmbar. (Biochem. Ztschr. 155. 371—75. Moskau, Inst. f. exp. Biol.) WOLFF.

Geo. D. King, *Bestimmung von Schwefel in seinen verschiedenen Bindungsformen in Lösung*. Vf. bespricht kurz die Best. des S als Gesamt-S, Gesamt- H_2SO_4 , anorgan. u. organ. H_2SO_4 , gesamte, gebundene u. freie SO_2 u. als neutraler S (freier S u. als S in anderer Verb. als eben angegeben). Der Gesamt-S wird bestimmt, indem man die mit Na_2CO_3 alkal. gemachte Fl. mit H_2O_2 oxydiert u. dann als BaSO_4 fällt. Die anorg. H_2SO_4 bestimmt man, indem man 125 cem der Fl. mit 100 cem HCl (8 cem konz. HCl + 92 cem W.) versetzt u. mit 25 cem $5\%_0$ ig. BaCl_2 -Lsg. fällt. Nach 2—3 Stdn. (CO_2 -Atm.) gießt man die klare über dem Nd. stehende Fl. ab (1. Filtrat), erwärmt den Nd. mit 150 cem W. u. 2 cem konz. HCl auf dem Wasserbade, filtriert usw. Zu 100 cem des ersten Filtrates gibt man 20 cem konz. HCl, kocht 1 Stde. im CO_2 -Strome, neutralisiert mit NH_3 , säuert mit 2 cem HCl (1:1) an u. fällt die organ. H_2SO_4 . Zur Best. des neutralen S gibt man zu 100 cem der Fl. 25 cem konz. HCl, kocht 1 Stde. u. fällt die gesamte H_2SO_4 ; das Filtrat dampft man mit HNO_3 zur Trockne, behandelt den Rückstand mit rauchender HNO_3 , dann zur Entfernung der HNO_3 mit HCl, nimmt mit W. auf u. füllt den neutralen S als BaSO_4 . (Chemist-Analyst 1925. Nr. 43. 3—5. Oakfield [N. Y.]) RÜHLE.

I. M. Kolthoff, *Die Bestimmung der schwefligen Säure, des Thiosulfats und des Sulfids mit K-Permanganat*. Die Oxydation dieser Verbb. ist nur quantitativ, wenn

die Lsg. einem Gemisch von überschüssigem KMnO_4 u. NaOH zupipettiert wird; das überschüssige KMnO_4 kann nach einigen Augenblicken zurücktitriert werden. In neutraler oder saurer Lsg. verläuft die Oxydation sogar nach längerem Stehenlassen mit KMnO_4 unvollständig. (Pharm. Weekblad. 61. 841—46. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 514. Ref. ZEEHUISEN.) WOLFF.

Charles E. Roake, *Die Darstellung von o-Tolidinlösung zur Bestimmung von Chlor*. Die direkte Lsg. von 1 g o-Tolidin in 1 l 10%ig. HCl , wie vorgeschrieben, gelang nicht. Vf. fügt zu 1 g die berechnete Menge konz. HCl (ca. 236 ccm), verd. nach gutem Umrühren auf 500 ccm u. filtriert. Der auf dem Filter bleibende Rückstand ist in dest. W. l. Es wird dann auf 1000 ccm aufgefüllt. (Ind. and Engin. Chem. 17. 257. Peckshill [N. Y.], FLEISCHMANN Co.) SPIEGEL.

Shugo Kasamori, *Zur Frage über das Verfahren der Bangschen Mikro-Kjeldahlmethode*. Einwände, weil Alkali aus der NaOH mit NH_3 überdestilliere, sind unberechtigt. Innerhalb weiter Grenzen kann die Laugenmenge ohne Wrkg. auf das Ergebnis variiert werden. (Journ. Biochemistry 4. 33—41. 1924. Tokyo.) MÜLLER.

W. L. Hand, *Bemerkung über die Bestimmung von Calcium in Phosphatgestein*. Das Verf. von HOPKINS (Chemist-Analyst 1923. Nr. 40. 5; C. 1924. I. 1243) ist zwar genau, aber langwierig. Vf. empfiehlt, das Gestein wie üblich zu lösen, einen beliebigen Teil der Lsg. auf etwa 75 ccm zu verd., $2\frac{1}{2}$ g Oxalsäure zuzusetzen, aufzukochen, mit verd. Alkali sehr vorsichtig zu neutralisieren oder schwach alkal. zu machen, in der Wärme mehrere Stdn. stehen zu lassen u. vom Ca-Oxalat abzufiltrieren. Das Oxalat ist frei von Fe u. Al u. enthält keine Spur von P_2O_5 . Geringe Mengen Mg im Gestein stören nicht. (Chemist-Analyst 1925. Nr. 43. 12. A. & M. College [Miss.]) RÜHLE.

Ernst Murmann, *Eine neue Reaktion des Magnesiums und Calciums einerseits, des Rubidiums und Cäsiums andererseits*. (Forts. zu Österr. Chem.-Ztg. 26. 140; C. 1924. I. 220.) Die Löslichkeiten der nicht einheitlichen Doppelferrocyanide von Mg oder Ca einerseits mit Rb u. Cs andererseits werden ermittelt u. die Empfindlichkeit der Rk., die durch A. erhöht wird, wird geprüft. (Österr. Chem.-Ztg. 28. 42—44. Freudenthal.) JOSEPHY.

M. Delavenna, *Bemerkung zu den Verbesserungen der Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs nach den Grundsätzen von M. de Nolly*. Nach der Methode von M. DE NOLLY wird das zu untersuchende Metall (Eisen, Stahl, Ferrochrom) in einer O_2 -Atmosphäre durch elektr. Zündung verbrannt u. die gebildete CO_2 durch $\frac{1}{10}$ -n. NaOH absorbiert. Zur Ausföhrung wird das als Verbrennungsraum dienende Glasgefäß mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH beschickt u. mit einem Stopfen verschlossen, der eine Bohrung besitzt für O_2 -Zuleitung u. außerdem zwei Cu-Elektroden (6—8 mm Abstand) trägt. Diese tauchen in das in einem Tiegel befindliche Metallpulver (1 g, gemischt mit 0,1 g PbO_2 ; bei Ferrochrom außerdem mit 1 g Weicheisen von bekanntem C-Gehalt). Das beschickte Gefäß wird evakuiert (Dreiweghahn; Vakuummeter!) u. darauf mit gereinigtem O_2 gefüllt (110 mm Hg Überdruck) worauf die Zündung erfolgt (15 Amp.). Das Metall verbrennt ruhig in 1 Min. Man kühlt 15 Min. u. titriert die überschüssige NaOH (nach Fällung des Na_2CO_3 mit BaCl_2) mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (Phenolphthalein). Die Methode ist schnell ausföhrbar u. liefert genaue Werte. (Rev. de Métallurgie 21. 758—64.) NITSCHE.

Chas. H. Cramer, *Bestimmung von Chrom in Stahl*. Das Verf. dient zur Best. des Cr in Chromnickel- u. Chrommolybdänstählen mit weniger als 2% Cr. Bei in H_2SO_4 ll. Proben ist eine Best. in 10 Min. auszuführen. Man löst 1 g der Probe in 50 ccm H_2SO_4 (1:5) u. oxydiert mit 5 ccm HNO_3 (1,20). Man gibt dann 20 ccm einer 20%ig. Lsg. von NH_4 -Phosphat zu, verd. mit h. W. auf 150 ccm u. fügt 5%ig. KMnO_4 -Lsg. tropfenweise zu, bis ein geringer Überschuß daran nach 2 Min-

Kochens verbleibt. Dann gibt man 5 ccm HCl (1 : 1) zu, kocht 3 Min., wobei die Permanganatfärbung verschwindet. Hat man nur einen ganz geringen Überschuß an KMnO_4 verwendet, so fällt jetzt kein Mn aus. Man verd. nun mit k. W. auf 500 ccm u. titriert mit Ferro-Ammoniumsulfat u. KMnO_4 . (Chemist-Analyst 1925. Nr. 43. 16—17. Vandergrift [Pa.]) RÜHLE.

Chas. H. Cramer, *Bestimmung von Molybdän in Stahl*. Bei dem beschriebenen Verf. werden Fe u. Cr, sowie Cu, das gewöhnlich vorhanden ist, durch Filtrieren nach dem Schmelzen des geglühten Sulfidnd. abgeschieden. Man löst 3 g des Stahls in 200 ccm W., das 6 ccm H_2SO_4 enthält. Zu der h. Fl. gibt man $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ bis sämtliches Mo gel. ist u. die Fl. beginnt, sich zu bräunen. Dann verd. man auf 300 ccm, kühlt auf 70° ab, leitet $\frac{1}{2}$ Stde. H_2S ein, filtriert nachdem der Nd. sich gesetzt hat u. wäscht mit 2% ig. H_2SO_4 nach. Man verascht das Filter bei schwacher Rotglut des Pt-Tiegels, bis fast alles Papier verbrannt ist, gibt dann 2 g Na_2CO_3 zu u. schmilzt bei niederer Temp. 3 Min. lang bei bedecktem Tiegel. Man löst dann unter Erwärmen in W. (75 ccm), kocht einige Minuten u. filtriert. Wenn noch verkohltes Papier zugegen ist u. das Schmelzen bei Luftabschluß im bedeckten Tiegel erfolgte, so bleibt alles Cr unoxydiert u. wird durch das Na_2CO_3 mit Fe u. Cu gefällt. Das Filtrat kühlt man ab, gibt 25 ccm H_2SO_4 (1 : 1) zu, vertreibt CO_2 durch Erhitzen, kühlt ab u. fügt 2 g granuliertes Zn zu. Ist das Zn prakt. völlig gel., gibt man die h. Lsg. durch einen Jonesreduktor (enthaltend granuliertes Zn zu einer Ferrisulfatlsg.), wäscht mit $2\frac{1}{2}\%$ ig. H_2SO_4 u. titriert sofort mit KMnO_4 ; ein blinder Vers. wird daneben ausgeführt, indem man 2 g Na_2CO_3 in 75 ccm W. löst u. weiter damit verfährt, wie mit der Lsg. der Schmelze. Dieselbe KMnO_4 -Lsg. wird für Cr u. Mo benutzt; 1 ccm = 0,001 g Cr = 0,001846 g Mo. (Chemist-Analyst 1925. Nr. 43. 9—10. Vandergrift [Pa.]) RÜHLE.

Oskar v. Großmann, *Eine volumetrische Bestimmung des Nickels in Legierungen*. Vf. beschreibt eine Methode zur Best. von Ni durch Titration mit KCN in Ni-Legierungen. Es wird z. B. 1 g einer Neusilberlegierung in HNO_3 gelöst, verd. u. das Cu durch Elektrolyse abgeschieden. Von der übrig bleibenden Lsg. wird dann ein Teil zur Titration abgenommen, mit 5 ccm NH_4 -Tartratlg. (500 ccm Lsg. enthalten 25 g Weinsäure u. 100 ccm NH_3 von D. = 0,96) u. 20—30 ccm NH_3 versetzt. Dann läßt man die KCN-Titerlg. zufließen, bis die grüne Farbe der Ni-Lsg. über gelb in farblos übergeht, setzt dann 10 ccm 15% NaOH u. als Indikator eine Na_2S -Lsg. zu, wodurch die Fl. rot gefärbt wird u. titriert bis zu einem Farbenschlag in gelb weiter. Die KCN-Titerlg. enthält 5 g KCN pro Liter u. wird gegen Elektrolytnickel gestellt. Die anderen Metalle der Legierung werden wie folgt bestimmt: Sn durch Glühen der beim Lösen der Legierung abgeschiedenen Metazinnsäure u. Überführung in SnO_2 ; Mn in besonderer Einwage; Fe colorimetr.; Pb zugleich mit der Cu-Elektrolyse als PbO_2 , Zn aus der Differenz oder direkt als ZnS aus der entkupferten Lsg. nach Zusatz von Ameisensäure. Zur Best. des Ni in Ni-Stählen muß das Fe vorher entfernt werden. (Metall u. Erz 22. 157—59.) BECKER.

R. Biazzo, *Über die Bestimmung des Kupfers im Kupfersulfat des Handels*. Das vom Vf. beschriebene Verf. stellt eine Modifikation des Verf. von VOLHARD dar. 5,4938 g des zu untersuchenden Cu-Sulfats werden in W. (Meßkolben 250 ccm) gel., vorhandenes Fe^{++} mit Cl oxydiert u. in der Hitze mit NH_3 gefällt; nach dem Abkühlen wird die Lsg. auf 250 ccm aufgefüllt. Von dem Filtrat werden 50 ccm in einen Meßkolben von 220 ccm eingefüllt, dazu wird so viel KCN-Lsg. hinzugegeben, bis die Lsg. entfärbt ist. Nach Zusatz von 44 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KCNS-Lsg. wird mit überschüssiger verd. H_2SO_4 angesäuert, abgekühlt, zum vollen Vol. aufgefüllt u. noch 0,3 ccm W. zur Kompensation des vom CuCNS eingenommenen Vol. zugefügt. Vom Filtrat werden 200 ccm in der Kälte mit KMnO_4 bis zu beginnender

Färbung titriert. Dann wird nochmals das gleiche Vol. KMnO_4 zugesetzt u. mit $\frac{1}{10}$ -n. KCNS bis zu gleicher Färbung zurücktitriert. Die Berechnung erfolgt nach der Formel: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \% = 100 - 2,5n$, $n =$ Anzahl der ccm $\frac{1}{10}$ -n. KCNS der zweiten Titration. (Annali Chim. Appl. 15. 92—94. Neapel.) ZANDER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

R. Vladesco, *Die Bestimmung der Chloride in den organischen Flüssigkeiten*. Zur Cl-Best. im Blut u. in der Rückenmarksfl. werden 10 ccm Fl. mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 u. 20 ccm konz. HNO_3 im Kjeldahlkolben 5 Min. erhitzt u. möglichst im Dunklen filtriert. Im Filtrat Best. des Cl' nach Zugabe von 2 ccm gesätt. Eisenalaunlg. titrimetr. mit $\frac{1}{10}$ -n. KCNS. (C. r. soc. de biologie 92. 546—47.) NITSCHÉ.

Gustav Embden, *Zur Methodik der Milchsäurebestimmung in tierischen Organen*. II. Mitteilung. Auf die Einwände MEYERHOFS (S. 1349) gibt Vf. zwar zu, daß es sich bei der Milchsäurebest. nach HIRSCH-KAUFFMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 140. 25; C. 1924. II. 2684) nicht um eine neue Methode, sondern um eine Modifikation des von v. FÜRTH u. CHARNASS u. von ihm verbesserten Verf. unter Verwendung einer von CLAUSEN (Journ. Biol. Chem. 52. 263; C. 1922. IV. 531) ausgehenden Anregung handelt, daß aber die von HIRSCH-KAUFFMANN angebrachten Verbesserungen für eine befriedigende Genauigkeit wesentlich sind. Es werden noch einige weitere Modifikationen angegeben, welche sich auf die Konz. der zu oxydierenden Milchsäurelsg., auf den Zufluß der KMnO_4 -Lsg. u. auf die Art des Erhitzens beziehen, wodurch sich die Genauigkeit des HIRSCH-KAUFFMANN'SCHEN Verf. derart erhöht, daß bei einer Best. von Milchsäure bei Mengen zwischen 1,2 u. 3,6 mg sich durchschnittlich 98% wiederfinden mit einem maximalen Fehler von ca. 4%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 143. 297—303. Frankfurt, Univ.) GUGGENHEIM.

Maurice Delaville und Chester Jones, *Die Bestimmung der Harnsäure im Blutplasma*. Es wurde nachgewiesen, daß bei der Desalbumination des Plasmas mittels Metaphosphorsäure im Filtrat zu geringe Mengen Gesamtharnsäure erhalten werden, daß dagegen ohne Verlust die Gesamtharnsäure bestimmt werden kann, wenn die zu untersuchende sd. Fl. mit 3%ig. H_2SO_4 behandelt u. nach dem Erkalten der Ultrafiltration unterworfen wird; die Best. der Harnsäure im Ultrafiltrat wurde colorimetr. mit Phosphorwolframsäure ausgeführt. (C. r. soc. de biologie 92. 522—24. Straßburg.) NITSCHÉ.

L. Beltz und E. Kaufmann, *Interferometrische Untersuchungen*. I. Mitt. *Über die Bestimmung von Brechungsindex und Eiweißprozentgehalt des Blutserums mittels des Interferometers (gleichzeitig über den Brechungsquotienten konzentrierter Salzlösungen)*. Die interferometr. Methode erweist sich unter Anwendung des Mikroverf. brauchbar zur Best. der Konz. u. des Eiweißgehaltes kleiner Mengen Blutserums, ist sehr genau in den Resultaten u. einfach zu handhaben. Bei NaCl -, KCl - u. Eiweißlsgg. gehen wahrscheinlich wachsenden Konz. bei volumetr. Herst. opt. Wegveränderung u. Interferometerwerte genau parallel. Mischungen von NaCl - u. KCl -Lsgg. verhalten sich additiv, ebenso Eiweiß u. Salze des Blutserums. (Ztschr. f. klin. Med. 101. 409—28. Köln, Univ.) WOLFF.

Erich Kaufmann, *Interferometrische Untersuchungen*. IV. Mitt. *Interferometrische Bestimmung des Blutkörperchenvolumens*. (I. vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. f. klin. Med. 101. 429—40.) WOLFF.

L. Beltz und E. Kaufmann, *Interferometrische Untersuchungen*. VI. Mitt. *Blutmengenbestimmung mittels Flüssigkeitsinterferometers*. (IV. vgl. vorst. Ref.) (Ztschr. f. klin. Med. 101. 441—55.) WOLFF.

Alexandre Yovanovitch, *Über die genaue Bestimmung des Ammoniaks der Ammonsalze des Urins*. 2 ccm Urin werden mit Li_2CO_3 -Lsg. bis zur alkal. Rk. versetzt u. bei 40—50° im Vak. mittels Wasserdampf dest., nachdem die Vorlage

mit 5—10 ccm $\frac{1}{70}$ — $\frac{1}{20}$ -n. HCl beschickt worden ist. Nach der Dest. (5 Min.) wird der Inhalt der Vorlage von CO₂ befreit u. mit 1 Tropfen 1%-ig. alkoh. Methylrotsg. als Indicator titriert. (C. r. soc. de biologie 92. 520—22.) NITSCHÉ.

E. Derrien und G. Fontès, *Über die Maßeinheit und Bezeichnungsart der Wasserstoffionenkonzentration wässriger Lösungen in der medizinischen Biologie*. Vf. schlägt vor, die [H⁺] nicht mehr in p_H (= log 1/c_H) sondern in $1 \cdot 10^{-7}$ g-Ion H/l auszudrücken u. diesen Ausdruck mit „Sørensen-Einheit“ zu bezeichnen. Für graph. Zwecke regt Vf. an, die direkten Logarithmen der [H⁺], ausgedrückt in „Sørensen-Einheiten“, zu gebrauchen mit der Abkürzung ls H. (C. r. soc. de biologie 92. 503—5.) NITSCHÉ.

Hermann Führer, *Die pharmakologische Wertbestimmung der Abfuhrmittel*. Weiße Mäuse sind zur Wertbest. einer größeren Anzahl von Abfuhrmitteln brauchbar; die wirksame Abfuhrdosis beträgt etwa den 160. Teil der Menschengabe. Die Abfuhrmittel wurden den Mäusen mit Ausnahme von Ricinusöl in Pillenform verfüttert. Die Wrkg. trat meist rasch nach Aufnahme der Pillen ein, nur Podophyllin wirkte spät. Als wirksam erwiesen sich an Mäusen Ricinusöl, Faulbaumrinde, Sennesblätter, Rhabarber, Chrysothansäure, Rheopurgarin, Istizin, Koloquintenextrakt, Jalapenknolle, Podophyllin, Manna, MgO. Unsicher war die Wrkg. bei Aloe, Gutti, HgCl. Unwirksam waren Bhapontikwurzel, Phenolphthalein, Phenolphthalin, Aperitol, Weinstein, Schwefel. Als Testsubstanz wurde Rhabarber gewählt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 105. 249—63. Leipzig, Univ.) WOLFF.

H. Angewandte Chemie.

VI. Glas; Keramik; Zement; Baustoffe.

P. d'H. Dressler und L. T. Strommer, *Die Verwendung von Tunnelöfen mit indirekter Befuerung zum Tempern von Spiegelglashäfen*. Muffeltunnelöfen sind seit 5 Jahren in Benutzung. Der Gebrauch ist wirtschaftlich. Er erhöht die Lebensdauer der Häfen um 21%. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 216—24. Cleveland [O.]) BAUER.

Robert J. Montgomery, *Glashäfen jetzt und in Zukunft*. Die Zus. der Glashäfen bis bisher ziemlich gleich in allen Fabriken. In Zukunft wird eine bessere Auslese des zur Herst. verwendeten Tons eintreten je nach der Zus. des Glases, seiner Schmelztemp. u. seiner Viscosität. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 205—12. Rochester [N. Y.] Bausch and Lomb Optical Co.) BAUER.

E. H. Fritz, *Ein Vergleich zwischen amerikanischen und englischen Tonen und Kaolinen in feinkeramischen Massen*. Es ist möglich amerikan. Rohmaterial für das engl. zu verwenden. Die Eigenschaften des grünen Zustandes können bei einem bestimmten amerikan. Ton den engl. völlig gleichgesetzt werden. Im gebrannten Zustand sintert das engl. Material freilich früher. Wenn aber auf Kegel 10 u. darüber gebrannt wird, fällt das nicht so sehr ins Gewicht. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 253—56. Derry [Pa.], Westinghouse High Voltage Insulator Co.) BAUER.

A. Bigot, *Tone, Kaoline, leichte Kieselerden: Dichte, Porosität, okkludierte Gase*. (Vgl. S. 2180.) Vf. bestimmt die absol. D. verschiedener Arten *Kieselerde* durch Immersion der getrockneten Pulver in Petroleum u. Austreibung der okkludierten Gase durch Evakuieren. Die absol. D.D. schwanken zwischen 2,30 u. 2,36; die scheinbaren D.D. weichen erheblich voneinander ab. Bei der Erde von Ouillis ist die absol. D. 2,32, die scheinbare D. des ursprünglichen Agglomerats 0,61, nach dem Trocknen u. Pulvern 0,16; die okkludierten Gase betragen 73,7 bzw. 93,1 Vol.-%. Sie werden beim Pressen teilweise abgegeben, aber beim Nachlassen des Druckes wieder aufgenommen. *Tone u. Kaoline* verhalten sich ähnlich wie die Kieselerden;

der Gasgehalt daraus hergestellter Pasten nimmt mit steigender Plastizität ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 666—68.) KRÜGER.

—, *Töpfereitone von Uganda*. Es wurde blauer u. weißer Ton untersucht. Bei jenem wurden durch Waschen 27% harte Stoffe abgeschieden, bei diesem 15,5%. Die gewaschenen Tone ergaben bei der chem. Unters. (die Zahlen für den weißen Ton in Klammern, %): SiO₂ 42,84 (50,34), Al₂O₃ 37,22 (33,74), Fe₂O₃ 1,87 (1,25), TiO₂ 2,21 (1,31), CaO 0,16 (0,16), MgO 0,20 (0,28), K₂O 0,10 (0,30), Na₂O 0,18 (0,24), Glühverlust 15,06 (11,88). Weiterhin wird über die Eignung der Tone zur Herst. von Töpfereiwaren berichtet. (Bull. Imperial Inst. Lond. 22. 296—303.) RÜHLE.

Paul E. Cox, *Feinsteinzeug aus „Flint clay“*. Es wird ein Feinsteinzeug für S. K. 9 mit einem Missouri-flint-clay als hauptsächlichsten Bestandteil in seinen Eigenschaften u. seiner Zus. näher beschrieben. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 257—58. Ames [J.], Iowa State College.) BAUER.

Albert C. Gerber, *Kontrolle des Gießschlickers*. Es werden die Einw. der Rohmaterialien auf die Gießfähigkeit eines Gießschlickers besprochen. Sodann wird eine Methode zur Begutachtung des Schlickers angegeben u. der Einfluß des Elektrolytzusatzes, des spezif. Gewichtes des Schlickers u. der Magerungsmittel behandelt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 18—22. Trenton [N. J.], Electrical Porcelain & Mfg. Co.) BAUER.

Henry Lossier, *Die Spezialzemente und die Zukunft des Eisenbetons*. Es werden die verschiedenen Spezialzemente französ. Ursprungs behandelt u. Prüfungsergebnisse an Körpern aus diesen Zementen angeführt. Weiter werden neuere Verwendungszwecke des Eisenbetons besprochen u. die Eignung der Spezialzemente für besondere Betonbauten dargelegt. (Bull. soc. encour. industrie nationale 123. 738—56. 1924.) BAUER.

C. L. Haddon, *Der Mechanismus des Erstarrens von Calciumsulfatzement*. Vf. bespricht die bestehenden Hypothesen über das Abbinden des CaSO₄-Zements u. das verschiedenartige Verh. der einzelnen Zementarten u. des Anhydrids. Am wahrscheinlichsten erscheint, daß der erstarrte Zement eine starke interkristalline Festigkeit aufweist u. daß die Krystalle durch einen amorphen Zement zusammengehalten werden, ähnlich, wie es die Rosenhainsche Theorie für Metalle fordert. (Trans. Faraday Soc. 20. 337—41. 1924.) BECKER.

Robert B. Sosman, *Einige grundlegende Betrachtungen über die Zerstörungen feuerfester Schamotteerzeugnisse durch geschmolzenes Glas*. Neben den mechan. Faktoren hat auch die Diffusion der fl. Phase einen Einfluß. Sie hängt ab von der Viscosität des Glasflusses. Wichtig sind bei der Beurteilung der Sachlage die Gleichgewichte zwischen kristalliner u. fl. Phase im Vierstoffsystem SiO₂ || Al₂O₃ || CaO || Na₂O, die eingehender behandelt werden. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 191—203. Washington, CARNEGIE-Inst.) BAUER.

M. C. Booze, *Über den Einfluß von roten Einsprengungen in Schamottesteinen*. Der Einfluß wird auf die verschiedenen Eigenschaften geprüft. Eine Erklärung für die Einsprengungen wird versucht. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 227—31. Pittsburg [Pa.], Mellon Inst.) BAUER.

Edward Schramm und E. W. Scripture, jr., *Die Korngrößenbestimmung von Ton durch Sedimentation*. Es wird eine Korngrößenbest. nach SVEN ODEN u. die rechnerische Auswertung der mit dieser Methode erzielten Ergebnisse beschrieben: Einige Resultate werden angeführt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 243—52. Syracuse [N. Y.], Onondaga Pottery Co. Lab.) BAUER.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Paul Wagner, *Die zweckmäßigste Stickstoffdüngung der Zuckerrüben*. Vf. erörtert diese Frage auf Grund der darüber vorliegenden Erfahrungen u. prakt. Verss.

Danach ist NaNO_3 , dafür am geeignetsten, dessen Na_2O -Gehalt zugleich auch für die Rübe wertvoll ist. (Dtsch. Zuckerind. 50. 358—61. Darmstadt.) RÜHLE.

C. O. Swanson, P. L. Gainey und W. L. Latshaw, *Der Calciumgehalt des Bodens in Beziehung zu seiner absoluten Reaktion.* (Vgl. S. 157.) Zwischen dem Ca-Gehalt u. dem pH -Wert von Böden mit ähnlicher physikal. Struktur u. aus klimat. gleichartigen Gegenden bestehen nahe Beziehungen. (Soil science 17. 181—91. 1924. Manhattan, Kansas agricult. exp. stat.; Ber. ges. Physiol. 29. 573. Ref. DÖRRIES.) WOLFF.

Carleton P. Jones, *Adsorption und Absorption von Basen im Boden.* Die Bodenkolloide können in 2 Gruppen geteilt werden: die organ., zu denen die Humussäuren, Bodenorganismen u. durch diese ausgeschiedene Schleime gehören, u. die anorgan., wie Kieselsäure, Silicate, $\text{Al}(\text{OH})_3$ u. $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Die Adsorption durch die Bodenkolloide ist gering, die Absorption kann je nach der Natur des Absorbens beträchtlich sein. (Soil science 17. 255—73. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 573. Ref. WALTER.) WOLFF.

Alva Agee, *Welche Kalkform ist die beste?* Die schnellste Wrkg. wird durch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erzielt u. es ist daher Verwendung dieser Kalkform dann zu empfehlen, wenn die restlose Ausnutzung in verhältnismäßig kurzer Zeit erfolgen soll. Hierbei ist jedoch die leichte Auslaugbarkeit des im Boden in CaCO_3 übergegangenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nicht außer Acht zu lassen. Für die meisten Fälle genügt die Verwendung eines ein 20-Maschensieb passierenden gemahlene Kalksteines oder Mergels. In diesem ist die Hauptmasse des Kalkes genügend fein verteilt, die größeren Teile desselben kommen im folgenden Jahre zur sicheren Nachwrkg. (Amer. Fertilizer 61. 70—76. 1924.) BERJU.

A. Gehring und C. Schüleke, *Über die Einwirkung einiger Naturkalke und Mergel sowie einiger Ca- und Mg-Verbindungen auf den Ackerboden.* Durch die Vermahlung von Kalken verschiedener Herkunft wurde die Durchlässigkeit der gekalkten Böden im allgemeinen um so mehr verbessert, je feiner die Kalke vermahlen waren. Auch nach längerer Einw. der größeren Kalke wurde diese günstige Wrkg. nicht eingeholt. Durch die feinere Vermahlung wurde fast ausnahmslos die Lösungsgeschwindigkeit jeder einzelnen Kalksorte in CO_2 enthaltendem W. wesentlich gesteigert. Die Verbesserung der physikal. Beschaffenheit, Zunahme der Bakterienzahl im allgemeinen u. der Azotobakter im besonderen u. der CO_2 -Prod. liefen im allgemeinen der Löslichkeit der untersuchten Kalke in CO_2 -haltigem W. parallel. Mit einer Mascheroder Schwarzerde, einem in kolloidchem. Beziehung eigenartigen Boden, durchgeführte Verss. führten zu übereinstimmenden Ergebnissen wie bei den vorhergehenden Böden. Mit dem gleichen Boden wurden Verss. über die Wrkkg. von CaO , CaCO_3 , CaSO_4 , MgO , MgCO_3 u. MgSO_4 angestellt. Hier zeigten die Böden bald nach Zusatz der verwendeten Ca- u. Mg-Verbb. eine geringere Durchlässigkeit als die ungedüngten Böden, aber schon nach dem 12. Tage wurde das Gegenteil beobachtet. Die Messung der CO_2 -Produktion des Bodens unter dem Einfluß der verschiedenen Düngung zeigte in Übereinstimmung mit den Bakterienzählungen, daß die gedüngten Erdproben die CO_2 -Entw. der ungedüngten nicht erreicht haben. CaSO_4 hat von den gedüngten die stärkste CO_2 -Produktion ergeben. Die geringste wurde mit Mg-haltigen Salzen erhalten. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 4. 113—39. Braunschweig, Landw. Vers.-Stat.) BERJU.

R. Ganssen (Gans), *Kann man die Düngebedürftigkeit des Ackerbodens auf Grund des Salzsäureauszuges erkennen?* (Mitt. aus den Labor. der Preuß. Geol. Landesanstalt 1920. Heft 1. 3—39. Sep. — C. 1924. I. 2736.) BERJU.

Goy, *Neuere Erfahrungen auf dem Gebiete der Pflanzenernährung und Düngung.* Überblick über die wichtigsten Veröffentlichungen des letzten Jahres, betreffend die

Ermittlung des Düngerbedarfes der Böden, die Frage der Pflanzenstimulation, CO₂-Düngung, Kunstdüngerwrkg. bei verschiedener Bodenbearbeitung u. a. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 4. 101—12. Königsberg, Pr.) BERJU.

Th. Bokorny, *Stimulantia für Keime usw.* Vf. bespricht an Hand des Schrifttums die fördernde Wrkg. verschiedener Stoffe, insbesondere der Mangansalze, auf die Keimung u. die weitere Entw. der Pflanzen. Über die anregende Wrkg. von Basen findet Vf. keine Angaben im Schrifttume. Im allgemeinen hält man sie für keimungsschädlich, was auch von einer gewissen unteren Grenze ab richtig ist; z. B. wirken nach Vf. Konz. bas. Stoffe über 0,1% unbedingt schädlich oder tödlich, wenn sie in die lebende Zelle gelangen; bei weiterer Verdünnung, z. B. 0,05%ig. NaOH-Lsg., dagegen wirken sie anregend auf Keimung u. Wachstum. (Allg. Brauer- u. Hopfenztg. 65. 293.) RÜHLE.

Henrik Lundegårdh, *Studien über die Wirkung der pflanzenpathologischen Beizmittel.* Verss. mit CuSO₄ an Weizenfrüchten; die Kurve der Absorption des Cu aus 0,01-n. u. 0,1-n. Lsgg. verlief nicht streng parabol., sondern zeigte geringe period. Depressionen; ein Teil der Cu-Ionen trat während dieser Depressionen in die Lsg. zurück, um im weiteren Verlauf der Verss. erneut absorbiert zu werden. Salzzusatz zur Beizlsg. erhöht die Cu-Absorption im Maße der Quellungsförderung des betr. Salzes (NaNO₃ > NH₄Cl > CaCl₂ > NaCl > MgCl₂ > AlCl₃). 0,06 mg Cu pro Weizenkorn hemmten, 0,06—0,14 mg förderten schwach, 0,46—0,74 mg hemmten wieder; bezogen auf ein Weizenkorngewicht von 40 mg fördert also eine Cu-Menge, die 0,2—0,35% dieses Gewichtes ausmacht. Beizverss. mit HgCl₂ ergaben ebenfalls period. Verlauf der Absorptionskurve. Konz. u. Dauer der Einw. sind für die prakt. Durchführung der Beizung wichtig. (Biol. Zentralbl. 44. 465—87. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 567—68. Ref. SCHWARTZ.) WOLFF.

Edmund Graefe, *Neuartige Verwendung von Asphaltpappe.* Nach einem von CHARLES F. ECKART aus Honolulu ausprobierten Verf. wird nach sorgfältigem Pflügen u. Eggen der Boden mittels einer hierfür konstruierten einfachen Maschine mit einer als „Thermogen“ bezeichneten Asphaltpappe belegt u. die kleinen Pflanzen in Löcher, welche in die Pappe eingbohrt wurden, eingepflanzt. Durch dieses Verf. soll die Bodentemp. unterhalb der Pappe um 1—3° erhöht u. die Verdunstung des Bodenw. vermindert werden. Ferner verhindert die Pappbedeckung das Aufkommen von Unkraut zwischen den Kulturpflanzen. Bei Ananas wurden durch die Bedeckung Mehrerträge von 23% bei der ersten u. von 40% bei der 2. Ernte erzielt, u. bei Tabak ein Mehrertrag von 78% Blätter. Ähnliche Verss. sollen auch in Deutschland mit Teerpappe in Angriff genommen werden. (Umschau 29. 268 bis 270.) BERJU.

P. Buttenberg und **W. Deckert**, *Ungezieferbeseitigung in Kühl- und Gefrierräumen auf dem Wege der Blausäuredurchgasung.* Auf Grund der bisherigen Kühlausdurchgasungen ergibt sich, daß die HCN als Gas sehr wohl auch zur Vertilgung von Ungeziefer (Mäusen u. a.) in Kühl- u. Gefrierräumen geeignet ist. Eine ungünstige Beeinflussung der eingelagerten Lebensmittel ist bei sachgemäßer Durchführung der Behandlung mit HCN nicht zu befürchten; natürlich müssen gegen HCN empfindliche Lebensmittel (Milch in Kannen usw.) vorher entfernt werden. Zur Durchgasung ist die kühlere Jahreszeit besonders geeignet, weil die zur Entfernung der HCN notwendige starke Zufuhr von Außenluft dann nur eine geringe Erwärmung bewirkt u. ein Beschlagen der eingelagerten Lebensmittel nicht erfolgt. Die zur Entlüftung dienende Luft muß außerdem trocken sein. Wo beide Anforderungen nicht erfüllt sind, muß die Luft erst über einen Luftkühler geführt werden. (Zeitschrift für die gesamte Kälte-Industrie 1925. 3 Seiten. Sep.) RÜHLE.

Société Chimique de la Grande Paroisse (Azote et Produits Chimiques), Paris, *Düngemittel*. In Salzmischungen, welche Na, K u. Mg als Chloride enthalten, wird das Mg durch Erhitzen mit hochkonz. Lsgg. von Na_2CO_3 oder durch Schmelzen mit Soda in unl. Carbonat verwandelt, abgefiltert u. das nun Mg-freie Gemisch von KCl u. NaCl als Rohstoff beim Ammoniaksodaverf. verwendet. Die von dem entstandenen NaHCO_3 getrennte Mutterlauge enthält NH_4Cl u. KCl u. wird durch Abdampfen auf ein Mischdüngemittel verarbeitet. (E. P. 224505 vom 24/9. 1924, Auszug veröff. 7/1. 1925. Prior. 8/11. 1923.) KÜHLING.

Harry M. Spahr, Spahr, Maryland, V. St. A., *Räuchermittel zur Behandlung von erkranktem Geflügel*, bestehend aus gemahlener Kubeben, gedörrten Fichtennadeln, gedörrtem Fichtensägemehl, Fichtenteer, Terpentin, S u. Steinkohlenteer. — Zur Behandlung des an Darre, Erkältungen, Geflügelfrieseln, Krebs erkrankten Geflügels, wird dieses in einen luftdicht abgeschlossenen Raum gebracht, das in einem eisernen Gefäß befindliche Mittel (ca. 2—3 Eßlöffel) angezündet u. solange abgebrannt, bis sich ein dichter Rauch entwickelt u. die Tiere unruhig werden. Hierauf wird das Gefäß zugedeckt u. aus dem Raum entfernt. Man beläßt den Rauch noch ca. $\frac{1}{2}$ Stde. in dem Raum u. öffnet dann Fenster u. Türen. Gegebenenfalls wird die Behandlung wiederholt. Der entwickelte Rauch löst den in den Nasenlöchern u. Augen angesammelten Schleim der erkrankten Tiere u. befördert deren Heilung. (A. P. 1530018 vom 21/12. 1923, ausg. 17/3. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

A. W. Sinnamon, *Feuerbeständigkeit von Konstruktionseisen*. Die grundlegenden Tatsachen bei der Wärmeausdehnung u. Wärmeleitung werden besprochen u. zur Schätzung der Eisenteile empfohlen, einen abgeschlossenen Luftraum mittels gerippten Metalles u. Zements oder Gips heranzulegen. (Iron Age 115. 694—96.) WILKE.

Albert Portevin, *Rißbildung durch Korrosion von Stahl unter Einwirkung innerer Spannungen*. (Vgl. S. 1796.) Ausgehend von der im Kriege gemachten Beobachtung, daß Granaten, die mit einer Mischung von HCN , SnCl_2 , AsCl_3 u. *Chf.* gefüllt waren, nach 4—10 Monaten Risse zeigten, die radial von innen nach außen gingen, stellt Vf. eine theoret. Unters. an, die die Rißbildung durch den Angriff genannter Fl. mit den inneren Spannungen des Materials in Verb. bringt. (Rev. de Métallurgie 22. 179—90. Paris.) LÜDER.

Paul Röntgen, *Betrachtungen über den heutigen Stand der Zinkelektrolyse in den Ver. Staaten*. Besprechung der in den Vereinigten Staaten durchgeführten Verff. unter besonderer Erörterung der Vorteile, welche der Taiton-Prozeß (Verwendung hoher Stromdichten u. hoher H_2SO_4 -Konz. bei der Zn-Elektrolyse) bietet. (Metall u. Erz 22. 147—54. Ilsenburg [Harz].) BECKER.

H. Leroux, *Erfahrungen über die Entfernung des Antimons aus dem Werkblei auf trockenem Wege*. Bemerkung zu der Arbeit von GEORGE (S. 1522) u. Hinweis auf die frühere Arbeit des Vf. (Metall u. Erz 21. 421; C. 1924. II. 2609.). (Metall u. Erz 22. 160. Braunschweig.) BECKER.

Earle M. Bagley, *Verfahren auf dem United Eastern-Werk*. Vollständige Angaben, einschließlich Kostenverrechnung, vom Goldeyanidprozeß dieses Werkes in Arizona. (Engin. Mining Journ. 119. 436—39. United Eastern Mining Co.) WILKE.

S. Shemtschushny und W. Petraschewitsch, *Leitfähigkeit und Härte der Mangan-Kupfer-Legierungen*. (Vgl. SHEMTSCHUSHNY u. POGODIN, S. 1237.) Mangan wurde aus Manganoxyd mittels Al-Spänen gewonnen; es enthielt 3,53% Cu, 1,1% Fe, 0,5% Al u. 0,12% Si. Seine Legierungen mit Cu (Atom-% Cu = x) wurden gewalzt, ausgezogen u. bei 500—600° 48 Stdn. lang angelassen. Sie zeigten bei 25 bzw. 100° folgenden spezif. Widerstand ρ (in Ohm 10^{-9}).

x	100	95,5	79,5	57,5	33,5	10,1	3
Q_{25}	1,81	15,56	59,15	118	135,8	104,1	92
Q_{100}	2,32	15,80	59,15	118,2	139,1	118,4	114,5

Die Härte (nach BRINELL) dieser Legierungen hat ein Maximum bei 25–35%, (atomare) Cu. Ähnlich verläuft auch die Härtekurve, wenn man techn. Mn (mit 0,7% Fe, 0,55% Al u. 0,75% Si) verwendet; nur der Anstieg am Manganende (0 bis 40% Mn) ist langsamer. (Bull. Acad. St. Pétersbourg [6] 1917. 863–76. Petrograd, Polytechn. Inst.) BIKERMAN.

Fr. Doerinckel, *Die Gleichmäßigkeit der Gießereierzeugnisse im Messingwerk.* (Metallbörse 15. 614–15. 671–72. 734–35.) BEHRLE.

H. P. Hollnagel, *Härtezahlen und ihre Beziehungen.* Um Vergleiche zu ermöglichen glaubt Vf. die Zahlen auf folgende Formel bringen zu müssen: Arbeit pro Volumeneinheit pro Dehnungseinheit. Es schließen sich theoret. Betrachtungen an. (Iron Age 115. 770–73.) WILKE.

G. O. Carter, *Vorsichtige Handhabung und Gebrauch von Schneid- und Schweißgasen.* Vf. bespricht die Vorsichtsmaßregeln, die beim Gebrauch von O₂ in Stahlflaschen zu beachten sind. (Acetylene Journ. 26. 429–32. Sep. New York.) JUNG.

A. Malinovszky, *Fehler von Gußeisemaille.* Der verschiedene C-Gehalt der Eisensorten scheint von Einfluß auf die Güte u. Haltbarkeit der Emaille zu sein. Chem. Analysen u. Mikrophotos verschiedener Eisensorten u. deren Emailen sind aufgeführt. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 72–78. Los Angeles.) BAUER.

Emerson P. Poste, *Eine Betrachtung der suspendierenden Wirkung von Ton auf Emaille vom Standpunkt der Kolloidlehre.* Es werden die Einflüsse von Elektrolyten auf Tone zusammengestellt, die für die Konsistenz des Emailleschlickers wichtig sind. (Journ. Amer. Ceram. Soc. 8. 232–38. Elyria [O.], PFAUSLER Co.) BAUER.

F. N. Speller und V. V. Kendall, *Eine neue Methode der Messung der Korrosion in Wasser.* Vf. erhärten durch weitere Angaben, daß die Korrosion der Konz. des in W. gel. Sauerstoffs direkt proportional ist u. bauen darauf ein Verf. der Korrosionsmessung, das darin besteht, daß W. unter Druck abgekühlt u. der Betrag an gel. O₂ nach der Methode von WINKLER bestimmt wird. Dieses Verf. ist weder für zu saure noch für zu alkal. Lsgg. anwendbar u. erstreckt sich auf den Bereich von pH 5–11, in welcher Gegend die O₂-Konz. der ausschlaggebende Faktor ist. In geschlossenen, unter Druck stehenden Wassersystemen nimmt die Korrosion proportional der Temp. zu. Den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die Korrosion von Stahl messen Vf. zwischen 0,0043 u. 8 Fuß in der Sek. bei Temp. von 60–170° Fahrenheit. (Ind. and Engin. Chem. 15. 134–39. 1923. Pittsburgh [Pa.], Nat. Tube Co.) BEHRLE.

W. G. Whitman, R. P. Russell und G. H. B. Davis, *Die Löslichkeit von Ferrohydroxyd und sein Einfluß auf die Korrosion.* (Vgl. S. 285.) Vf. bestimmen die Löslichkeit von Fe(OH)₂ in reinem W. zu $6,7 \cdot 10^{-5}$ Mol. pro Liter sowie dessen Löslichkeit in Lsgg. von Na₂SO₄, CaCl₂, NaCl, NH₄Cl, MgCl₂, Na₂Cr₂O₇, Na₂CrO₄, Na₂SiO₃ u. NaOH. Die Löslichkeitskurven als Funktion der Konz. dieser Salze sind ausführlich wiedergegeben. Aus der Löslichkeit des Fe(OH)₂ u. der [H⁺] der gesätt. Lsg. wird die Dissoziationskonstante zu $6 \cdot 10^{-10}$ berechnet. Die gesätt. Lsg. ist etwa zu 30% dissoziiert. Aus dem Elektrodenpotential u. der Löslichkeit ergibt sich die Bildungswärme des Fe(OH)₂ zu – 57,200 cal. Korrosionsverss. an Fe nach der Methode von SPELLER u. KENDALL (vorst. Ref.) zeigen, daß die Korrosion von Fe in Salzlsgg. eine gewisse Parallelität zur Löslichkeit des Fe(OH)₂ in diesen Lsgg. aufweist. Vf. schließen daraus, daß die wirksame Schutzschicht auf der Eisenoberfläche durch die Löslichkeit des Rostes beeinflusst wird. Die Abscheidung

von kolloidalen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in Salzlsgg. ist auf die Korrosionsverhältnisse ohne Bedeutung. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 70—79. Cambridge, [Mass.]) BECKER.

F. L. Smidth & Co., Kopenhagen, *Agglomerieren von Erzen*. (D. R. P. 410322 Kl. 18a vom 17/12. 1921, ausg. 24/2. 1925. Schwed. Prior. 11/10. 1921. — C. 1923. II. 326.) KÜHLING.

Heinrich Eisenach, Gießen, *Gewinnung von Metallen aus metallhaltigem Gut* beliebiger Art, insbesondere Gesteinen, Schlacken, Sanden, Aschen, Erzen jeder Art, dad. gek. daß man zuerst das Gut bei einer die üblichen Stein- usw. -schmelztemp. übersteigenden Temp. mit geeigneten schwefelhaltigen Zuschlägen in Gefäßöfen durch äußere Erhitzung niederschmilzt, derart, daß in einer dünne Schlackenschmelze, die keine Schwefelverbb. der zu gewinnenden Metalle enthält, ein einfach sulfuriertes Konzentrationsprod. von einheitlicher chem. Zus. entsteht, das sich bis auf die zu gewinnenden Metalle vollständig in verd. Säure lösen läßt, u. daß dann das so gewonnene Prod., je nach der Art der in Betracht kommenden Metalle, diesem Lösungsprozeß oder einer sulfatisierenden Röstung unterworfen wird. — Das Verf. ist z. B. zur Aufarbeitung von Tonen u. Schiefen geeignet, die nur 1 bis 2% Cu enthalten u. aus wirtschaftlichen Gründen den bekannten Aufbereitungsverf. nicht unterworfen werden können. (D. R. P. 410670 Kl. 40a vom 15/11. 1916, ausg. 13/3. 1925.) KÜHLING.

Metals Production Company of North America Incorporated, New York, übert. von: Walter George Perkins, London, *Behandlung von Kupfererzen*. (A. P. 1509774 vom 7/8. 1922, ausg. 23/9. 1924. — C. 1923. II. 1026.) KÜHLING.

Fritz Crocogino, Neustaßfurt b. Staßfurt, *Verwertung von Ofensauen aus den Hüttenbetrieben*, 1. dad. gek., daß die Ofensauen zum Binden von Br in bekannter Weise verwendet werden. 2. Abscheidung der wertvollen das Fe in den Ofensauen begleitenden Metalle aus der gemäß 1 erhaltenen Bromeisenslg. (D. R. P. 411731 Kl. 12i vom 4/3. 1924, ausg. 3/4. 1925.) KAUSCH.

Wilhelm Kroll, Luxemburg, *Ausscheiden einzelner Metalle aus Metallgemischen*, dad. gek., daß in die Metallgemische Erdalkalimetalle wie Ca, Alkalimetalle oder Gemische dieser Metalle untereinander oder mit anderen Metallen eingeführt u. die so gebildeten Legierungen dieser Metalle mit den einzelnen Metallen des behandelten Metallgemisches durch Saigerung, Abkühlenlassen des Schmelzbades o. dgl. aus dem Metallgemisch ausgeschieden werden. — Das Verf. kann zur Trennung von Sb, As u. Bi von Pb, Sb u. As von Sn, Sb u. As von Zn u. Al von Si dienen. (D. R. P. 410533 Kl. 40a vom 24/11. 1917, ausg. 9/3. 1925.) KÜHLING.

F. M. Ekert, Blasewitz, *Legierungen*. Ni, Cu u. Sn werden zweckmäßig unter Zusatz kleiner Mengen von als Reduktionsmittel wirkenden P, Zn, Mn, oder Cr zusammenschmolzen u. zu der zwecks Vermeidung von Oxydationen mit gepulverter Holzkohle oder H_3BO_3 bedeckten Schmelze eine aus Pb, Cu u. Sn bestehende Schmelze gegeben. Gegebenenfalls kann auch W zugefügt werden. Passende Mengenverhältnisse sind: 20—70 Teile Pb, 10—30 Teile Ni, 10—50 Teile Cu, 1 bis 20 Teile Sn, 1—10% Zn u. 0,25—5 Teile P, Mn, Cr oder W oder mehrerer dieser Stoffe. (E. P. 228449 vom 5/8. 1924, ausg. 26/2. 1925.) KÜHLING.

T. Rondelli, London, *Reinigen von Metallen*, besonders nicht rostender Eisen- u. Stahllegierungen. Die Legierungen werden als Anoden bei der Elektrolyse mindestens 15%ig. Lsgg. von Ätzalkali verwendet, welche bis nahe an ihren Kp. erhitzt sind. Die Stromdichte soll 1—20, vorzugsweise 4—5 Ampère je qdem betragen. Nach Entfernung der Oberflächenschicht wird das Metall solange mit verd. Säure behandelt, bis es ein glänzend weißes Aussehen angenommen hat. Die Maßnahmen werden gegebenenfalls wiederholt, u. das Metall dann gewaschen u. getrocknet. Man kann auch eine weitere Elektrolyse mit einer konz. Lsg. von

NaOH bei etwa 70° mit anschließender Säurebehandlung folgen lassen. (E. P. 228278 vom 6/11. 1923, ausg. 26/2. 1925.) KÜHLING.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., und **Albert Beielstein**, Bitterfeld, *Wiedergewinnung von Leichtmetallen aus Abfällen*. (Can. P. 233132 vom 23/8. 1921, ausg. 31/7. 1923. — C. 1923. II. 401.) KÜHLING.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

Harry L. Fisher, *Neue Fortschritte in der Kautschukchemie*. Referat über neuere Arbeiten verschiedener Forscher. (India Rubber Journ. 60. 301—03.) ACKERM.

A. van Rossem, *Kautschukmilchsaft: seine Eigenschaften und die Entwicklung seiner gewerblichen Anwendungen*. (India Rubber Journ. 68. 1081—85. 1123—27. — C. 1925. I. 1915.) RÜHLE.

—, *Die Herstellung des Plantagenrohgummis*. Zusammenfassende Darst. mit Ausnahme der Gewinnung des Milchsaftes. Besprochen wird somit die Koagulation des Milchsaftes (Latex), die mechan. Bearbeitung des Gerinnsels u. das Räuern (sheets) oder Trocknen (crepes) der fertigen Stücke oder Felle. (Gummi-Ztg. 39. 541—42. 576—78.) RÜHLE.

D. F. Twiss, *Bemerkung zu der Theorie der Vulkanisation*. Vf. widerspricht der Annahme von HARRIES, daß die physikal. Änderung, die bei der Vulkanisation eintritt, den Übergang von einem metastabilen zu einem stabilen Zustande des Kautschuks darstelle, u. daß die chem. Änderung, die gleichzeitig durch die Verb. des S mit dem Kautschuk vor sich geht, nur eine beiläufige unwesentliche Begleiterscheinung wäre. Vf. nimmt vielmehr mit anderen an, daß die Verb. des S zum Vulkanisieren verwendeten S mit einem Teile des Kautschuks von wesentlichem Einflusse auf die Eigenschaften des entstehenden Vulkanisates sei. Das gleiche gilt auch für Stoffe, die beim Vulkanisieren S in Freiheit setzen, wie H₂S, SO₂; ferner für S-Chlorid, aromat. Nitroverb., organ. Peroxyde usw. Am geeignetsten bleibt aber S; von diesem genügen bereits 1%, der Menge des Kautschuks zur Herst. weichen vulkanisierten Kautschuks, wengleich dafür 2—5% gebräuchlicher sind. Es wird allgemein angenommen, daß keineswegs sämtlicher Kautschuk in eine S-Verb. umgewandelt werde. Die einzige S-Verb., deren Bestehen erwiesen ist, ist C₁₀H₁₆S₂, der wesentliche Bestandteil des Hartkautschuks. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 106—8.) RÜHLE.

D. F. Twiss und **F. Thomas**, *Eine vergleichende Untersuchung einiger Beschleuniger der Vulkanisation*. Es wird die Frage der Einw. künstlicher organ. Beschleuniger nach dem Grade der Einw. auf die gewöhnlich bei vulkanisiertem Kautschuk beobachteten Eigenschaften erörtert, insbesondere auf die Stärke der Dehnung u. den Widerstand dagegen u. auf die Verteilung dieser Einw. auf die Dauer der Vulkanisation. An solchen Beschleunigern wurden geprüft Thiocarbamin, o-Toluidin, p-Nitrosodimethylanilin, Anhydroformaldehydanilin, Chinoidin, Diacetamin, Anilin u. a. Sie wurden zusammen mit verschiedenen Prozentsätzen ZnO bei verschiedenen Tempp. geprüft. Andere Beschleuniger waren verschiedene Xanthate, z. B. Zn-n-Butylxanthat u. a. Die Vff. haben mit Hilfe dieser organ. Beschleuniger u. einer verhältnismäßig hohen Menge S im Gemische die Erscheinung der sogenannten „flat cure“ oder des „plateau effect“ untersucht. Sie kann mittels des Beschleunigers herbeigeführt werden durch eine außergewöhnlich schnelle Entw. der Zugfestigkeit des Kautschuks bei frühem Stande der Vulkanisation, andererseits aber auch durch eine depolymerisierende Wrkg. des Beschleunigers auf den Kautschuk, wobei die physikal. Merkmale der Übervulkanisierung verzögert werden. Der „plateau effect“ kann aber auch entstehen bei schnellem Verschwinden des Beschleunigers, wobei eine gute physikal. Beschaffenheit des

Kautschuks erreicht wird ohne die Gefahr der Übervulkanisierung. Die erhaltenen Einzelergebnisse der Verss. werden in Schaubildern u. einer Tabelle zusammengefaßt gegeben. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 100—106.) RÜHLE.

Frank Hall, *Proben für die Analyse*. Bei der Best. der anorgan. Stoffe in vulkanisiertem Kautschuk durch Veraschen von 1 g der Probe bleiben Teile der Asche oft fest am Boden der Veraschungsschale hängen. Dies wird vermieden, wenn man das 1 g der Probe vor dem Veraschen in aschefreies Filterpapier einwickelt. (Chemist-Analyst 1925. Nr. 43. 18—19. Malden [Mass.].) RÜHLE.

O. de Vries, *Plastizitätsbestimmungen an Rohkautschuk*. I. *Bestimmungsverfahren und Ergebnisse für gewöhnlichen Plantagenkautschuk*. Mit dem Plastometer von WILLIAMS (vgl. Ind. and Engin. Chem. 16. 362; C. 1924. II. 2089), wovon ein verbessertes Modell beschrieben wird, wurden Kügelchen von 0,4 g natürlichem, nicht vorplastiziertem Kautschuk durch ein Gewicht von 5 kg bei 100° zusammengepreßt u. die Dicke des Scheibchens nach 30 Min. als D_{30} , die Differenz $H = D_{25} - D_{30}$ als Kurvengefälle (Helling) gemessen. Für gewöhnlichen Plantagenkautschuk gilt als Mittel (n. Grenzen) $D_{30} = 1,43$ (1,3—1,6), $H = 0,070$ (0,055—0,085), für pale Crêpe $D_{30} = 1,60$ (1,35—1,7), $H = 0,070$ (0,05—0,08), für Combo $D_{30} = 1,40$ (1,3 bis 1,55), $H = 0,063$ (0,05—0,075). Ein Anwärmen bei Herst. der Kügelchen bis 50° schien ohne Einfluß. Ist D_{30} bei 100° = 1, so findet man bei 90° 1,08 bei 80° 1,165. Durch die Best. selbst wird der Kautschuk infolge der hohen Temp. weicher, also bei Wiederholung D_{30} kleiner. H steigt bei zunehmender D_{30} für dieselbe Sorte gradlinig, für andere Typen nicht, so ist H bei Compo > bei pale Crêpe, bei smoked Sheet > bei Compo. Es wird für smoked Sheet $H = 0$ bei $D_{30} = 1,56$. Besondere Kautschuktypen haben ein abn. Kurvengefälle. Angaben über D_{30} für Kügelchen von 0,1—1,0 g in der Quelle. Bei n. Proben ist die Zusammendrückung plast., nicht elast.; bei smoked Sheet u. pale Crêpe wurden sogar nach der Best. 0,1 mm niedrigere Werte als bei der letzten Ablesung gefunden. — Trägt man die Eindrückungskurven logarithm. auf, so erhält man nach oben gebogene Kurven, nur der Teil von 5—20 oder 25 Min. ist fast gradlinig. n in WILLIAMS Formel $K = \gamma x^n$ ist keine Konstante sondern hängt nahe mit obigem H zusammen, unabhängig von D_{30} . K ist mit D_{30} proportional. Die Größe von MARZETTI (vgl. India Rubber Journ. 66. 417; C. 1924. I. 1280) ist D_{30} im großen Ganzen umgekehrt proportional. (Archief Rubbercultuur Nederlande Indie 9. 223—59. 260—75. Buitenzorg.) GROSZELD.

O. de Vries, *Bestimmung der Viscosität in angesäuertem Benzol*. Durch Best. der Viscosität in angesäuertem Bzl. kann man den Einfluß von Nebenbestandteilen wie Spuren von Koagulanten, Chemikalien, Zersetzungsprodd. usw. auf die Viscosität, wie zuerst EGGINK (Rec. trav. chim. Pays-Bas 42. 317; C. 1923. IV. 499) fand, aufheben. Am besten eignet sich Bzl. mit über 0,5% HCl (durch Einleiten von HCl in Bzl.); ist der Gehalt geringer geworden (ziemlich rasche Verdampfung des HCl beim Aufbewahren), so ist wieder HCl bis 1% einzuleiten. Ausführung der Best.: 0,4 g lufttrockner Kautschuk wie gewöhnlich in Bzl. lösen, nach 2 Tagen im Dunkeln, filtrieren, mit 1,5 ccm Bzl.-HCl versetzen, rasch (nach 3—4 Min. erste Ablesung!) Viscosität bestimmen. Letztere nimmt beim Aufbewahren der Lsg. bald ab. Mittlere Werte (n. Grenzen) der Viscosität in Bzl. + HCl für smoked Sheet 16,8 (15—20), pale Crêpe 18,85 (15—22), Compo 12,6 (10—15). — Bzl. + Eg. (1,02 u. 4,84%), Bzl. + HCOOH (1,70%) waren weniger als Bzl. + HCl geeignet, die Kautschukkolloide zu entladen. — Die Best. der Viscosität in Bzl. + HCl gibt wertvolle Anhalte für die kolloiden Eigenschaften des Kautschuks u. ist als zweitwichtigste Best. (nach Gefälle der Reckkurve) anzusehen, erst dann folgt Best. der Zugfestigkeit. Interessant ist, daß durch HCl in Bzl. keinerlei Koagulation erfolgt (in W. bereits durch 0,001-n. HCl!). Der elektr. Aufladung von Kautschuk (1%)

in Bzl. entsprechen etwa folgende relativen Viscositätswerte: Stark aufgeladen (gereifter Kautschuk) 60, aufgeladen (n. Plantagenkautschuk) 30, ganz entladen (in Bzl. + HCl) 15—20, darauf folgen schmierige (pekkige), z. B. verharzte oder oxydierte Sorten mit 2, in Gemischen von W. mit 1% Kautschuk liegt die Viscosität nur wenig > 1 , mit 10% bei 2, mit 30% bei 7—10. (Archief Rubbercultuur Nederland-Indie 9. 276—93. 294—304. Buitenzorg.) GROSZFELD.

Catalpo Limited, London, *Herstellung von Vulkanisationsbeschleunigern*. (D. R. P. 411522 Kl. 39b vom 27/7. 1921, ausg. 28/3. 1923. E. PRIOR. 28/7. 1920 u. 15/4. 1921. — C. 1922. II. 396 [P. SCHIDROWITZ u. CATALPO Ltd.]) FRANZ.

Max Le Blanc und **Martin Kröger**, Leipzig, *Kaltvulkanisieren von Kautschuk und kautschukähnlichen Stoffen* nach D. R. P. 408306, dad. gek., daß man hier eine Lsg. von Schwefelrhodanid nötigenfalls unter Zusatz von Schwefelrhodanür u. von Rhodan verwendet. — Die Vulkanisationsprodd. zeichnen sich vor den mit Schwefelchlorür oder -chlorid hergestellten Vulkanisaten durch wesentlich höhere Dauerhaftigkeit aus; das Schwefelrhodanid erhält man durch Umsetzen von Rhodankalium mit Schwefelchlorid; wegen der beschränkten Löslichkeit des Schwefelrhodanids in CS₂ verwendet man zweckmäßig ein Gemisch von Schwefelrhodanid u. -rhodanür. (D. R. P. 409214 Kl. 39b vom 18/5. 1923, ausg. 31/1. 1925. Zus. zu D. R. P. 408306; C. 1925. I. 1916) FRANZ.

XVI. Nahrungsmittel; Genußmittel; Futtermittel.

E. Parow, *Die Bedeutung der Trocknung für die Landwirtschaft*. Durch die Trocknung werden dem Verderben nicht ausgesetzte Nährstoffe erhalten (z. B. in Getreide, Kartoffeln, Rüben u. a., ferner in Rübenblättern, Kartoffelkraut, Gras u. a.), u. es gelingt damit eine bessere Ausnutzung der heimischen Bodenerzeugnisse, u. es entfällt die Notwendigkeit der Einfuhr von Futter- u. Lebensmitteln in mehr oder minder großen Maße. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 48. 101—2.) RÜHLE.

H. Serger und **H. Kirchhof**, *Aus den Jahresberichten der Versuchsstation für die Konservenindustrie 1921—1923*. Kompottfrüchte unterliegen, sobald die Fl. auf das Fe der Dosenwandung einwirken kann, leicht Verfärbungen, oder es werden die Dosen mehr oder weniger aufgetrieben, infolge Einw. der Fl. auf die Wandung, die bis zur Erzeugung von Durchfressungen gehen kann. All dem kann durch Verwendung gut verzinnter u. außerdem gut vernierter Dosen entgegengewirkt werden. *Marmeladen* hatten häufig zu geringen Zuckergehalt, so daß Gefahr des Gärens u. Verderbens bestand. Weiteres betrifft die Rohkonservierung, Obstmark, Fruchtsäfte u. Sirupe, Kraut usw. (Konserven-Ind. 12. 125—27. 163—66.) RÜHLE.

Tadeusz Konopiński, *Über die Korrelation zwischen der Qualität und Quantität der Milch*. Zwischen dem Fettgehalt in der Milch u. der Milchquantität besteht in der Regel eine geringe negative Korrelation, die von $-0,038 \pm 0,020$ bis $-0,45 \pm 0,0226$ schwankt. Geringe positive Korrelation ist sehr selten. Der Korrelationskoeffizient läßt sich im Durchschnitt auf $-0,1865$ schätzen. (Roczniki Nauk Rolniczych 11. 218—41. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 529. Ref. KOPEĆ.) WOLFF.

J. B. Fitch und **Lynn Copeland**, *Unterschiede in der Menge und dem Fettgehalt der Milch aus den verschiedenen Vierteln des Kuheuters*. Einzelne Euter Viertel wichen in Milchmenge u. deren Fettgehalt beträchtlich von anderen derselben Kuh ab; kein regelmäßiger Unterschied. (Journ. of dairy science 7. 169—73. 1924. Manhattan, Kansas state agricult. coll.; Ber. ges. Physiol. 29. 529. Ref. ROSENTHAL.) WF.

B. Bleyer und **O. Kallmann**, *Beiträge zur Kenntnis einiger bisher wenig studierter Inhaltsstoffe der Milch (Kuhmilch)*. II. (I. vgl. S. 783.) Der wasserlösliche gelbgrüne Farbstoff der Milch (Kuhmilch). Die Ergebnisse früherer Unterss. des *Lactochroms*, des in W. l., von dem lipoidlöslichen wohl

unterscheidbaren Milchfarbstoffs, konnten nicht bestätigt werden. Es handelt sich dabei wohl um Eiweißabbauprodukt, deren B. sekundär aus in der Lsg. noch vorhandenen Eiweißstoffen erfolgte, nicht um den eigentlichen Molkenfarbstoff. Dieser konnte nach Verff., die im wesentlichen mit Eindampfen von Molken im Hochvakuum, Dialyse in Batterien von Schnelldialysatoren, Fällung mit Pb-Acetat oder besser Adsorption an kolloidales Aluminiumhydroxyd arbeiten, unverändert erhalten werden. Nach seinen Eigenschaften gehört er zur Gruppe der „Peptone“ u. zwar zur Alloxypoteinsäurefraktion, wahrscheinlich ein Abkömmling des Phenylalanins u. in enger Beziehung zu Urochromogen u. Urochrom stehend, aber wohl mit keinem dieser Stoffe zu identifizieren. Mit Urobilin hat er nichts zu tun. Er ist ein n. u. konstanter Bestandteil der Milch, im Mengenverhältnis darin keinen großen Schwankungen unterworfen. — Einige bisher wenig oder nicht bearbeitete Mineralstoffe der Milch (Salzbestandteile). Al- u. Mn-Salze kommen ständig in jeder Milch vor, erstere in sehr geringer, letztere in recht beträchtlicher Menge. Ständig finden sich ferner Silicate u., in der Menge sehr schwankend, Jodide. Die Menge der früher (l. c.) schon erwähnten Rhodanide ist sehr klein. (Biochem. Ztschr. 155. 54—79. Weihenstephan, Landwirtschaftl. Hochsch. München, Wissenschaftl. Zweigstelle der chem. Fabriken MERCK, BOEHRINGER, KNOLL [Lactanawerke]. SPIEGEL.)

Nicolae Radoi, *Die Acidität der Kuhmilch, ihre Bestimmung mit Calciumhydroxyd und ihre Beziehung zur Trockenmasse.* Die Kalkwassergrade bewegen sich in gleicher Richtung wie die NaOH-Grade, aber nicht parallel. Die prakt. Anwendung der Methode erscheint daher ausgeschlossen. Die großen Unterschiede im Gesamttrockenmassegehalt der verschiedenen Milcharten beruhen meist auf den Fettschwankungen. Die Säuregrade schwanken nicht parallel der fettfreien Trockenmasse; der Säuregrad hängt also nur in geringem Maße vom Caseingehalt, hauptsächlich vom Salzgehalt ab. (Arch. f. wiss. u. prakt. Tierheilk. 51. 321—28. 1924. Weiler [Allgäu], Lehr- u. Versuchsanst. d. Emmentalerkäserei; Ber. ges. Physiol. 29. 529. Ref. ARON.) WOLFF.

Henrietta Lisk, *Quantitative Bestimmung des Gehaltes von Kuhmilch an Ammoniak, Amino-N, Milchzucker, Gesamtsäure und flüchtiger Säure.* Der NH₃-Gehalt im Autoklaven sterilisierter Handelsmilch schwankt je nach Alter u. Bakterienzahl derselben zwischen 11,2 u. 54,32 mg pro 100 ccm, NH₂-N 1,08—4,09 mg, Lactose 2,93—5,29%, p_H konstant (6,4—6,6), Gesamtsäure 12—32 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH; zur Neutralisation der mit W.-Dampf flüchtigen Säuren (Essig-, Butter-, Capronsäure) waren pro 100 ccm Milch 0,7—2,0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH erforderlich. (Journ. of dairy science 7. 74—82. 1924. Baltimore, JOHNS HOPKINS Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 529. Ref. GOTTSCHALK.) WOLFF.

O. Meyer-Keller & Cie., Schweiz, *Konservierung vegetabilischer Stoffe.* Man erhitzt Viehfutter mit Hilfe von in die M. eingelegten nichtisolierten u. mit der Niederspannungsspule eines Transformators verbundenen Heizkörpern. (F. P. 582795 vom 17/6. 1924, ausg. 27/12. 1924. D. Priorr. 18/6. u. 25/9. 1923.) KAUSCH.

Elektro-Futter G. m. b. H., Deutschland, *Konservieren von frischem pflanzlichen Futter.* Das Futter wird schichtenweise in einem geeigneten Behälter gelagert, wobei zwischen die einzelnen Schichten in horizontaler Lage herausnehmbare Stangen o. dgl. gelegt werden, die als elektr. Widerstände ausgebildet sind u. zur Erhitzung des Futters dienen. (F. P. 584206 vom 31/7. 1924, ausg. 2/2. 1925.) OELKER.

Ward Baking Company, New York, übert. von: Charles Hoffmann, Tuckahoe, Harry Davett Grigsby und Nathan Minton Gregor, New York,

Nährmittel. (Can. P. 237941 vom 4/11. 1921, ausg. 19/2. 1924. — C. 1924. I. 1601.) OELKER.

National Retarder Company, Chicago, Ill., übert. von: **Bert A. Stagner**, Long Beach, Calif., *Hefenährmittel*, welches aus hydrolysierten animal. Proteinen, wie Collagen, Keratin oder Elastin u. einem geeigneten Kohlenhydrat besteht. (Can. PP. 240296, 240297 u. 240298, vom 7/11. 1923, ausg. 20/5. 1924.) OELKER.

Grande Cidrerie de Lorient, Frankreich (Morbihan), *Emulgieren von Ölen und Fetten*. Es werden als Emulgierungsmittel Pektine verwendet. — Das Verf. eignet sich besonders zur Herst. von Mayonnaisen u. dgl. aus Speisecölen u. -fetten. (F. P. 581790 vom 28/1. 1924, ausg. 5/12. 1924. A. Prior. 4/9. 1923. [R. DOUGLAS].) OELKER.

Alain Théophile Caignou, Frankreich (Seine-Inférieure), *Mittel zur schnellen Herstellung von Saucen, Mayonnaisen u. dgl.*, welches aus Eigelbpulver (z. B. 600 g) u. fein gepulvertem Gummi traganth (z. B. 400 g), sowie geeigneten Gewürzen u. dgl. zusammengesetzt ist. (F. P. 583568 vom 12/6. 1924, ausg. 17/1. 1925.) OELKER.

Établissements Grosjean Frères, Frankreich (Jura), *Nährmittel*, welches aus einer innigen Mischung von Kuhkäse u. Kokosbutter besteht. Das Mengenverhältnis beider Bestandteile kann sich in weiten Grenzen bewegen, je nachdem ein größerer Gehalt an Casein oder Fett gewünscht wird. (F. P. 582729 vom 14/6. 1924, ausg. 26/12. 1924.) OELKER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Joseph Michelman, *Technische Verwertung von Lederabfällen*. Die zers. Dest. verspricht prakt. Bedeutung. Man erhält in der Hauptsache Tierkohle, Cr₂O₃, NH₄-Salze, *Brenzcatechin*, *Pyrrrole* mit *Pyrokoll* neben wenig Pyridinbasen u. Fett-säurenitrilen. (Ind. and Engin. Chem. 17. 247—50. Roxbury [Mass.].) GRIMME.

H. T. Beans und Ernest Little, *Mitteilung über die offizielle A. L. C. A. Methode zur Säurebestimmung in Gerblösungen*. Vf. kommen auf Grund ihrer Unterss. zu folgenden Schlüssen: Der vorgeschriebene Zusatz von Kaolin bedingt infolge Absorption von Säure Fehler bis zu 3,5%. Gelatine fällt die Gerbstoffe nur unvollständig, so daß letztere den Farbumschlag bei der Titration stören. Überschüssige Gelatine vermindert p_H, gibt ebenfalls Farbänderung mit dem Indicator, den sog. Proteinfehler. Der vorgeschriebene Indicator Hämatin gibt über einen zu großen p_H-Bereich Mischfarben. (Ind. and Engin. Chem. 17. 252—57. New York [N. Y.].) GRIMME.

Robeson Process Company, New York, übert. von: **Henry Hicks Hurt**, Yonkers, New York, V. St. A., *Verfahren zum Gerben tierischer Häute*. Man behandelt die Hautblößen mit Ca-freier *Sulfitablauge*, enthaltend freie Ligninsulfosäuren u. ligninsulfosaures Mg, u. Al₂(SO₄)₃. — Man behandelt z. B. rohe Sulfitcelluloseablauge mit der zur Ausfällung des Ca(OH)₂ als CaSO₄ ausreichenden Menge H₂SO₄ oder mit H₂SO₄ u. NaHSO₄, entfernt das CaSO₄ u. gibt zu der konz. Sulfitablauge von 30° Bé Fe-freies Al₂(SO₄)₃ in fester Form oder in wss. Lsg. Zweckmäßig versetzt man die Lsg. mit etwas Zucker u. MgSO₄ u. läßt sie dann während 1 Stde. bei 65° auf die Hautblöße einwirken, deren Gewicht hierbei um 15% zunimmt. Die Gerbung kann auch in getrennten Bädern erfolgen, indem man die Hautblößen zunächst mit angesäuertem Sulfitablauge u. dann mit einer Al₂(SO₄)₃-Lsg. oder umgekehrt erst mit dieser u. dann mit der Ca-freien Sulfitablauge behandelt. (A. P. 1523982 vom 26/4. 1922, ausg. 20/1. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Victor A. Tengwald, Denver, Colorado, *Lederpoliermittel* bestehend aus Paraffin, Leinöl, NaOH-, Carnaubawachs u. einem öll. Farbstoff. (A. P. 1528456 vom 27/7. 1923, ausg. 3/3. 1925.) KAUSCH.

Röhm & Haas Company, Delaware, übert. von: **John Breedis und Edward Crede**, Philadelphia, Pennsylvania, V. St. A., *Herstellung von Gerbmitteln aus natürlichen Harzen*, dad. gek., daß man die Harze als solche oder in Phenolen oder A. gel. mit *sulfonierenden* Mitteln bei mäßig erhöhter Temp. behandelt. — Geeignete Harze sind *Kolophonium* oder *Marrikino*- oder *Yaka Gummi* (Exsudat des westaustral. Rotgummbaumes). Man löst z. B. den *Marrikinogummi* in Phenol u. behandelt die Lsg. bei 70° solange mit konz. H₂SO₄, bis die Sulfonierung u. Kondensation beendet ist oder behandelt das gepulverte Harz unmittelbar mit rauchender H₂SO₄ von 20% SO₃-Gehalt bei 40°. Die mit W. verd. u. bis zur schwach sauren Rk. mit Na₂CO₃ abgestumpften Lsgg. der *sulfonierten Harze* haben gute gerbende Wrkg. auf tier. Häute. (A. P. 1523390 vom 23/2. 1924, ausg. 20/1. 1925.) SCHOTTL.

The Geltan Company, übert. von: **The Fulcra-Tan Company**, übert. von: **John K. Tullis**, New York, V. St. A., *Gerbmittel*, bestehend aus Gelatine, NaCl, einem vegetabil. Gerbextrakt, Talg u. einem nicht trocknenden Öl. (Can. P. 240456 vom 12/4. 1923, ausg. 27/5. 1924.) SCHOTTLÄNDER.

Franz Hassler, Hamburg-Volksdorf, *Darstellung von schwefelhaltigen Kondensationsprodukten aus aromatischen Oxyulfosäuren*, darin bestehend, daß man Oxybenzol- oder Oxynaphthalinsulfosäuren mit S, gegebenenfalls unter Zusatz von überschüssiger H₂SO₄, auf höhere Temp. erhitzt. — Je nach den Arbeitsbedingungen erhält man *harzartige*, in W. unl., in Alkali sowie in A. ll. Prodd., oder in W. ll., Gelatine fallende, gut *gerbend wirkende Stoffe*. Die in Alkali l. Prodd. haben die Fähigkeit, auf Baumwolle zu ziehen u. *bas. Farbstoffe* auf dieser waschecht zu fixieren. Beispiele sind angegeben für die Herst. von *geschwefelten harzartigen Prodd.* u. in W. l. *geschwefelten Sulfosäuren* durch Erhitzen von *Phenolsulfosäure*, bzw. *Rohkresolsulfosäure*, bzw. *2-Oxynaphthalin-6-sulfosäure* (SCHÄFFER), bzw. *α-Naphtholsulfosäure* mit S auf 150—170°. Zur Gerbung wird die entkalkte Hautblöße in eine ca. 5%ig. schwach sauer gestellte Lsg. der *geschwefelten Sulfosäuren* eingebracht. Die Lsg. wird von Tag zu Tag bis ca. 20% verstärkt, wobei die anfangs eingestellte schwachsaure Rk. erhalten bleibt. Dünne Häute sind in 3 bis 4 Tagen durchgerbt. (D. B. P. 410973 Kl. 12q vom 9/8. 1922, ausg. 21/3. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Gioachino Carlo Precerutti Tapparelli, Turin, *Verfahren, Häute, Leder, Pelze u. dgl. radioaktiv zu machen*. (D. B. P. 409800 Kl. 21g vom 23/6. 1923, ausg. 12/2. 1925. — C. 1923. IV. 841.) KÜHLING.

XXII. Leim; Gelatine; Klebmittel usw.

Carl Thieme, Zeitz, *Insektenfangleim*. Zu dem Ref. nach D. R. P. 375290; C. 1923. IV. 951 ist nachzutragen, daß als Lösungsm. für den *Halogenkautschuk* außer chlorierten Paraffinen auch chlorierte fette Öle, wie *chloriertes Baumwollsamendöl*, Verwendung finden kann. Man gibt z. B. zu diesem eine Lsg. von *Chlorkautschuk* in CCl₄ u. entfernt das CCl₄ aus der Lsg. durch Eindampfen. (A. P. 1527715 vom 25/4. 1922, ausg. 24/2. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Gustave Jean Louis Guidet, Frankreich (Doubs), *Flüssiger Kattlein*, welcher aus 40% tier. Leim, 55% W., 3% Sulfocyanammonium, 1,5% fl. Harz, 0,1% Amylacetat u. 0,4% MgSO₄ zusammengesetzt ist, u. zum Leimen von Holz auf Holz oder von Glas u. Marmor auf Holz etc. dient. Der Leim hat den Vorzug, daß er haltbar u. nach dem Trocknen gegen Feuchtigkeit beständig ist. (F. P. 582690 vom 12/6. 1924, ausg. 24/12. 1924.) OELKER.

Charles Antonius Franciscus Hoffmans, Waalwijk, Holland, *Herstellung von Leim, Gelatine o. dgl.* (D. R. P. 409500 Kl. 22i vom 31/8. 1923, ausg. 6/2. 1925. — C. 1925. I. 1833.) OELKER.

Thomas Henry Lloyd, England, *Herstellung von Leim und Gelatine aus Knochen u. dgl.* Man behandelt die Ausgangsprod. in der Hitze mit W., dem man ein saures Salz, z. B. saures Calciumphosphat, zugesetzt hat, neutralisiert die erhaltene Fl. bei einer Temp. von 80—100° mit Kalkmilch, filtriert den Nd. ab, dampft das Filtrat ein u. behandelt es in üblicher Weise weiter. Die Knochen können eventl. ein zweites u. drittes Mal der gleichen Behandlung unterworfen werden. — Die Hydrolyse der Kolloidsubstanzen vollzieht sich in wesentlich kürzerer Zeit als bisher. (F. P. 583075 vom 24/6. 1924, ausg. 6/1. 1925.) OELKER.

The Lee Hardware Company, übert. von: **Ward L. Harris**, Salina, Kansas, *Klebmittel*. Man vermischt etwa 1 Teil feinpulverisierten Leim, der innerhalb 24 Stdn. nach dem Tode des Tieres aus den Knochen gewonnen sein muß, auf Mischwalzen mit 3 Teilen Kautschuk, hierzu gibt man Füllstoffe, CaCO₃, Ca(OH)₂ u. ein aus 70% CCl₄ u. 30% Bzl. bestehendes Lösungsm.; man erhält eine bei gewöhnlicher Temp. dickfl. M., die nötigenfalls mit dem Lösungsm. verd. werden kann. (A. P. 1521947 vom 26/11. 1921, ausg. 6/1. 1925.) FRANZ.

Henry V. Dunham, Mount Vernon, N. Y., übert. von: **Lawrence Bradshaw**, New York, *Klebmittel*, welches dadurch erhalten wird, daß man Stärke mit Phenol oder Phenolderivv. bezw. deren Salzen behandelt. Es werden trockne, leicht transportable u. haltbare MM. erhalten, die beim Vermischen mit W. das Klebmittel ergeben. (A. P. 1522611 vom 9/10. 1923, ausg. 13/1. 1925.) OELKER.

D. Cameron, Vermilion, Alberta, Canada, *Klebmittel*, welches dadurch erhalten wird, daß man 1 Teil fl. Leim mit Weizenmehl zu einer Paste verarbeitet u. diese mit 1 Teil einer Kautschuklg. vermischt. — Das Mittel soll zum Verbinden von Gummi u. dgl. mit Stein, Holz, Glas usw. dienen. (E. P. 226348 vom 19/11. 1923, ausg. 15/1. 1925.) OELKER.

Wladimir Plinatus, Schweiz, *Herstellung eines Kleb- und Bindemittels*. Man vermischt Ester der Cellulose, wie Celluloseacetat oder Nitrocellulose, mit aus mehrwertigen Alkoholen u. anorgan. oder organ. Säuren hergestellten Estern, erwärmt u. preßt die Mischung. (F. P. 581182 vom 9/8. 1923, ausg. 24/11. 1924.) OE.

Pierre Joseph François Souviron, Tarbes, Hautes Pyrenées, Frankreich, *Verfahren zum selbsttätigen Schließen von Löchern und undichten Stellen in Luftschläuchen*. (D. R. P. 408524 Kl. 22i vom 1/2. 1924, ausg. 22/1. 1925. F. Prior. 3/9. 1923. — C. 1925. I. 456.) FRANZ.

XXIII. Tinte; Wichse; Bohnermassen usw.

Willard N. Bascom, Bronxville, N. Y., *Mittel zum Verteilen von Flüssigkeit über eine Fläche*, bestehend aus einem Gemisch von Zucker mit gepulverter schlüpfriger Ulmenrinde. Das Mittel dient zur Verhinderung des Beschlagens von Fensterscheiben u. dgl. mit W. (A. P. 1518044 vom 22/11. 1923, ausg. 2/12. 1924.) KAUSCH.

Sellari Manufacturing Company, Brownsville, Tennessee, übert. von: **Artiodel Sellari**, Brownsville, **Carl Trippi**, Willisville, Illinois und **Ted Martin**, Brownsville, *Wachtersatz* für Schuhmacher u. dgl., bestehend aus 6 Pfund Harz, 14 Unzen eines vegetabil. Öles (Baumwollsamensöl) u. 32 Unzen Terpentinöl. (A. P. 1525001 vom 3/3. 1924, ausg. 3/2. 1925.) KAUSCH.

H. Noble, Scarborough, *Reinigungsmittel für Gewebe, Linoleum und Anstriche*. Man erhitzt Seifenslg. K₂CO₃, Mineralnaphtha, CH₃OH u. Tartrate. (E. P. 226337 vom 6/8. 1924, ausg. 15/1. 1925.) FRANZ.