

Chemisches Zentralblatt.

1925 Band II.

Nr. 2.

15. Juli.

A. Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Haber, *Praktische Resultate der theoretischen Entwicklung der Chemie*. Vf. gibt einen Überblick über die 3 Epochen der theoret. Entwicklung der Chemie u. deren Auswirkung auf das Gebiet der angewandten Chemie: er unterscheidet: die Entwicklung der Farbstoffindustrie im Zeitalter der Strukturchemie, die Stickstoffprobleme im ersten Jahrzehnt des 20. Jahrhunderts im Zusammenhang mit der thermodynam. Forschung u. die gegenwärtige Entwicklung der Kapillarchemie, verbunden mit der Erforschung der atomaren Kräfte. Für letzteres Gebiet entwickelt Vf. theoret. Betrachtungen über die thermodynam. Verhältnisse u. den Mechanismus der Adsorptionsvorgänge an Oberflächen. Er weist auf den Zusammenhang zwischen der GIBBSschen Adsorptionsformel u. der thermodynam. Fassung für die freie Energie eines Gemisches hin, was dazu führt, die an der Oberfläche eines Adsorbens festgehaltene Schicht des Adsorbates als eine wechselseitige Lsg. von Adsorbens u. Adsorbat zu betrachten. Es ergeben sich hieraus Deutungen für SZYSZKOWSKIS empir. Formeln u. FREUNDLICHs Ausdruck für die Adsorptionsisotherme. LANGMUIRS Theorie der monomolekularen Adsorptionsschicht wird für den Fall der Adsorption ungeladener Teilchen als zutreffend befunden. GOUYS Ansichten, ergänzt durch Arbeiten von O. STERN erklären die Differenzen zwischen dem elektrokinet. u. dem thermodynam. Potential u. eine Anwendung der osmot. u. elektrostat. Gesetze für aufgeladene, in einer Fl. verteilte Partikel gibt Hinweise für die Deutung der Koagulations- u. Flockungserscheinungen sowie des Widerstands u. der Zähigkeit kolloidaler Lsgg. (Journ. Franklin Inst. 199. 437 bis 456.)

FRANKENBURGER.

—, *Gustave Bruylants, 1850—1925*. GUSTAVE BRUYLANTS war Professor der medizin. Fakultät u. Lehrer für physiol. u. pharmazeut. Chemie an der Universität Louvain. (Journ. Pharm. de Belgique 7. 311—16.)

DIETZE.

C. E. Waters, *William Francis Hillebrand*. Kurzer Lebenslauf des am 12/12. 1853 in Honolulu geborenen u. am 7/2. 1925 gestorbenen Forschers u. ehemaligen Präsidenten der American Chemical Society. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. Pr. 53—60.)

ZANDER.

Walter Straub, *Arthur Heffter* †. Nachruf auf den bekannten Pharmakologen, Ordinarius u. Direktor des Pharmakolog. Instituts der Universität Berlin, † 8. Februar 1925, 66 Jahre alt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 105. I—IV.)

WOLFF.

John Read, *Henry George Smith* †. Nachruf auf den am 26. Juli 1852 in Littlebourne (Kent) geborenen u. am 19. September 1924 in Sydney verstorbenen Forscher. Seine Bedeutung lag in der Erforschung der austral. Flora, die in zahlreichen Veröffentlichungen über Pflanzenöle u. Blütenstoffe ihren Ausdruck fand. (Journ. Chem. Soc. London 127. 958—61.)

HORST.

Henry Leffmann, *Die Geschichte der chemischen Symbole*. Sammelbericht. (Amer. Journ. Pharm. 97. 77—80.)

GRIMME.

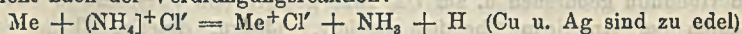
G. Carobbi, *Synthetischer praseodymhaltiger Chlorvanadinit*. (Aus Anlaß einer kürzlich erschienenen Arbeit von W. Prandtl und A. Grimm über die Aufsuchung des Elements Nr. 61.) In dem von PRANDTL u. GRIMM (vgl. Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 136. 283; C. 1924. II. 1549) aufgestellten period. System rangiert Pr mit

den fünfwertigen Elementen V u. Nb in einer Gruppe. Die Fünfwertigkeit des Pr wird aus der Verb. Pr_5O_{11} , die als $2\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_5$ aufgefaßt wird, hergeleitet. Vf. wendet sich gegen diese Einreihung des Pr, da es unter den von ihm untersuchten Bedingungen nicht fähig ist, fünfwertig aufzutreten. In dem synthet. dargestellten *Pr-haltigen Chlorvanadinit* ersetzt Pr nicht das fünfwertige V (wie im Falle der Fünfwertigkeit des Pr zu erwarten wäre), sondern Pb. Diese Verb. wurde durch Erhitzen einer Mischung von 10 g $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ mit 2 g PbCl_2 u. 1 g PrVO_4 auf ca. 1000° (2 Stdn.) dargestellt. Nach langsamem Abkühlen wurde die M. mit W. ausgekocht, um überschüssiges PbCl_2 zu entfernen; im Filtrat war jedoch kein Pb nachzuweisen (wahrscheinlich im Schmelzfluß verflüchtigt). Die Verb. bildet hellgrüne, an einigen Punkten rötliche hexagonale Prismen; das Pulver ist kastanienbraun. Die Analyse ergab 74,93% PbO, 2,15% Pr_2O_3 , 2,65% Cl u. 20,83% V_2O_5 . Die Werte $(\text{PbO} + \text{Pr}_2\text{O}_3) : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{Cl} = 1 : 0,33 : 0,22$ stimmen ziemlich gut mit der Zus. des Chlorvanadinit $\text{PbO} : \text{V}_2\text{O}_5 : \text{Cl} = 1 : 0,3 : 0,2$ überein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] 1. 311—15. Neapel, Univ.) ZANDER.

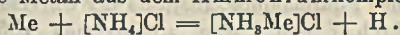
K. A. Hofmann, Fridolin Hartmann und Kurt Nagel, *Die Einwirkung von Salmiakdampf auf Metalle und die Übereinstimmung von Ammoniumsalzen mit den Hydroxoniumsalzen als Säuren*. Die Auffassung, daß die Wrkg. des NH_4Cl auf Metallflächen durch den abdissoziierten *Chlorwasserstoff* hervorgerufen wird, ist nach vorliegenden Verss. der Vf. durchaus irrig. Trockener Salmiak wirkt weit stärker ein als trockne HCl. In Form von trockenem Salmiak ist dieselbe Menge HCl am Cu bei $250\text{--}350^\circ$ 100-mal, am Ni u. Ag etwa 40-mal, am Fe 5-mal so wirksam als im freien Zustand. Ein Maß der Wirksamkeit war der aus HCl-Gas, bezw. NH_4Cl -Dampf beim Vorbeistreichen an Metallflächen von $250\text{--}350^\circ$ nach den Gleichungen:

$\text{Me} + \text{HCl} = \text{MeCl} + \text{H}$ bzw. $\text{Me} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{MeCl} + \text{H}$
entwickelte Wasserstoff. — Durch diese Beobachtung werden die *Ammoniumsalze* den echten Säuren an die Seite gestellt. Die säureartige (H-entwickelnde) Wrkg. des Salmiakdampfes kann nur von den NH_4Cl -Moll. selbst ausgehen, da ja auch mit der Konz. desselben (undissoziiert) die Wirksamkeit steigt. Beim Cu ist die maximale Ausbeute an H_2 so groß, wie es den nichtdissoziierten NH_4Cl -Moll. entspricht. Wichtig ist vor allem die primäre B. von Amminometalchlorüren $[\text{NH}_3 \cdot \text{Me}]\text{Cl}$. Da die Salmiak-Rk. nicht nach dem Schema $\text{Me} + \text{H}_3\text{N} \cdots \text{HCl}$

(wegen der starken Stabilisierung dieses H-Atoms durch Nebenvalenzbindung) aber auch nicht nach der Verdrängungsreaktion:



gedeutet werden kann, bleibt zur Erklärung übrig, einen Substitutionsvorgang anzunehmen, bei dem das Metall aus dem Ammoniumkomplex H verdrängt:



Fördernd in diesem Sinne wirken: die Affinität des Metalls zur Chlorürbildung, zur Amminometallkomplexbildung, außerdem die Eigenschaft der Metalloberfläche, den Austritt von H aus der Metalloberfläche zu erleichtern. Demnach sind alle Amminometallsalze Substitutionsprodd. der Ammoniumsalze. Salmiak u. allgemein Ammoniumsalze erscheinen als Säuren, da H der Ammoniumgruppe durch Metall ersetzbar ist. Vf. befinden sich in Übereinstimmung mit den kürzlich mitgeteilten Anschauungen von HANTZSCH (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 612; C. 1925. I. 1837) betreffs der Hydroxonium- u. Ammoniumsalze. Der trockene Salmiak ist eine Ammoniumsäure wie die konz. wss. Salzsäure eine Hydroxoniumsäure ist. Der substituierende Eintritt des Metalles in die NH_4 -Gruppe kann auf der erhöhten

Beweglichkeit des H im NH_4 -Komplex beruhen, wenn höhere Temp. vorliegen. Diese Beweglichkeit mit steigender Temp. erklärt auch den therm. Zerfall des Salmiaks, was gleichbedeutend ist mit einer Lockerung des Komplexes bis zum möglichen Austritt eines H-Atoms. — In Versuchsteil werden zweckentsprechende Vers.-Anordnungen zur Entw. von H_2 aus Metallen u. trockenem Salmiakdampf bzw. HCl -Gas u. für die Analyse der aufgefangenen Gase mitgeteilt. Für das Metall *Cu* sind die vergleichenden Ergebnisse besonders wertvoll. An den weiteren Beispielen des *Ni*, *Fe* u. *Ag* konnten die gefundenen Tatsachen erneut bestätigt werden. Bei den Verss. zwischen Hg , *As* u. Salmiakdampf war wie zu erwarten keine H_2 -Entw. nachweisbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 808—17. Berlin, Techn. Hochsch.)

HORST.

F. G. Donnan, *Der Einfluß von J. Willard Gibbs auf die Wissenschaft der physikalischen Chemie*. Vf. weist in eingehenden Ausführungen auf die große Bedeutung hin, welche die von GIBBS entwickelten Gesetze der physikal.-chem. Thermodynamik für die Entwicklung der physikal. Chemie besitzen. Vor allem wird betont, welche Klärung die GIBBSschen mathemat. Formulierungen für die Betrachtung chem.-physikal. Gleichgewichte in homogenen u. heterogenen Systemen herbeigeführt haben. (Journ. Franklin Inst. 199. 457—83.)

FRANKENBURGER.

N. Ssaposchnikowa, *Die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit des Monochloressigsäureäthylesters und des Äthylacetats mit Ammoniak und die Beeinflussung derselben durch neutrale Salze*. Der Monochloressigsäureäthylester wird bei 25° durch wss.-alkohol. NH_3 (an A. 48%ig.) nur verseift, ohne daß eine Cl-Verdrängung durch NH_2 stattfindet. Die Geschwindigkeit der Verseifung kann mit genügender Genauigkeit durch eine bimolekulare Formel dargestellt werden:

$$K = \frac{1}{t(A-B)} \ln \frac{B(A-x)}{A(B-x)}$$

worin *A* die Konz. des Esters, *B* dagegen nur die halbe Konz. des Ammoniaks ist. Die Formel gilt aber nur während eines u. desselben Vers., nicht für verschiedene Verss., weil *K* konzentrationsabhängig ist. In der an NH_4OH u. an $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, 0,1-n. Lsg. wird $\frac{1}{3}$ des Esters in 8 Min. verseift, in der an den beiden Komponenten 0,05-n. Lsg. in ca. 10,5 Min. KNO_3 , NaCl , LiCl u. BaCl_2 beschleunigen die Rk. gemäß der Gleichung $K = K_m \cdot \sqrt{c}$, worin *c* die Konz. des zugesetzten Salzes, K_m eine Konstante (für BaCl_2 ca. 3,8, für andere Salze ca. 3,4) darstellt. NH_4Cl verzögert die Verseifung (um 75% bei Konz. 0,1-n., wenn die Reaktionsteilnehmer gleichfalls 0,1-n. sind). — Dieselbe Verstärkung der Ammoniakwrkg. durch Neutralsalze beobachtete Vf. auch bei Verseifung des Äthylacetats in W. Wird die Reaktionskonstante ohne Zusatz für 1 angenommen, so steigt sie bei Zusatz von 0,05-n. KNO_3 auf 1,13, von 0,1-n. KNO_3 auf 1,23, von 0,1-n. BaCl_2 auf 1,27. (Iswestija Tomsk. Gosudarstw. Universiteta 75. 11 S. 1924. Sep.) BIKERMAN.

H. Hartridge und F. J. W. Roughton, *Kinetik des Hämoglobins*. III. *Geschwindigkeit der Vereinigung von Sauerstoff mit reduziertem Hämoglobin*. (II. vgl. Roc. Royal Soc. London Serie A 104. 395; C. 1924. I. 1544.) Vff. setzen ihre Studien über die Kinetik des Hämoglobins mittels ihres App. zur Geschwindigkeitsmessung rasch verlaufender Rkk. weiter fort (vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 22. 426; C. 1925. I. 260). Zunächst werden 3 Methoden zur Herst. größerer Mengen von reduzierter Hämoglobinlsg. u. O_2 -haltigem W. angegeben: 1. Schüttelmethode, 2. Vakuumzerstäubungsmethode, 3. chem. Methode, d. h. mittels Ammonsulfid. Zur Herst. von O_2 -haltigem W. werden die ersteren 2 Methoden benutzt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten erweisen sich als unabhängig von der Bereitungsart der Lsgg. Die Messungen des in Lsg. befindlichen Oxyhämoglobins erfolgen an verschiedenen Querschnitten des von der Reaktionsfl. durchströmten Beobachtungrohres mittels

eines Reversionsspektroskops. Die Exaktheit dieser Methode wird durch Vergleich der spektroskop. erhaltenen Werte mit den aus dem Mischungsverhältnis berechneten für künstliche Gemische von reduziertem u. Oxyhämoglobin nachgeprüft. Es zeigt sich, daß die Rk. zwischen O_2 u. dem reduzierten Hämoglobin sehr rasch verläuft, die „Halbwertszeit“ des Umsatzes beträgt $\frac{1}{100}$ bis $\frac{1}{1000}$ Sekunde. Der Geschwindigkeitsmeßapp. zeigt sich auf Grund besonderer Verss. als brauchbar zur Best. derartiger Reaktionsgeschwindigkeiten. Die mit verschiedenen Hämoglobin-u. O_2 -Konz. bei p_H 7 (in diesem Gebiet wiegen die unionisierten Hämoglobinmoll. vor) u. bei p_H 10 bis p_H 11 (die ionisierten Hämoglobinmoll. sind in der Überzahl) erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten zeigen, daß die Rk. bimolekular verläuft. Die Prüfung der Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten der Hin- u. der Herrk. u. der Gleichgewichtskonstanten ermöglicht eine scharfe Überprüfung der Richtigkeit des Verf. u. der Messungen. Die Methoden der Füllung der Tonometer mit den richtigen Gasgemischen werden eingehend geschildert. Die Verss. zeigen, daß die Dissoziationskurve des Oxyhämoglobins (in verd. Lsgg.) fast genau Hyperbelgestalt hat u. daß der Quotient der beiden Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der Fehlergrenzen gleich der Gleichgewichtskonstanten ist. Weder eine Variierung der Konz. der vorhandenen Salze, noch der $[H^+]$, noch der Temp. hat auf die Reaktionsgeschwindigkeit einen maßgebenden Einfluß. Der sowohl bei p_H 7 als auch bei p_H 10 sehr kleine Temp.-Koeffizient legt die Vermutung nahe, daß die Rk. photochem. ist, was aber durch das Experiment nicht bestätigt wird. In Anbetracht des geringen Einflusses des p_H auf die Oxydationsgeschwindigkeit muß die Hauptursache in der Veränderung der Gleichgewichtskonstanten mit wechselndem p_H auf dessen Einfluß auf die Konstante der Reduktionsgeschwindigkeit zurückzuführen sein. Es wird die Möglichkeit der Existenz von Komplexen in der Lsg. erörtert. Vf. kommen zu dem Schlusse, daß die Ggw. derartiger Komplexe die Oxydationsgeschwindigkeit so lange nicht wesentlich beeinflussen wird, solange der Teil des Hämoglobins, mit dem der O_2 in Rk. tritt, exakt lokalisiert u. weit von den aggregatbildenden Gruppen entfernt ist. Wird weiterhin angenommen, daß jeder Zusammenstoß eines O_2 -Mol. mit diesem lokalisierten Hämoglobin zur Vereinigung führt, so läßt sich hiermit die Kleinheit des Temperaturkoeffizienten der Rk. deuten. (Proc. Royal Soc. London Serie A 107. 654—83. Cambridge.) FRBU.

T. Batuecas, *Über die Kompressibilität einiger Gase bei 0° unterhalb 1 Atmosphäre und über ihre Abweichung vom Avogadrochen Gesetz. III. Äthylen, Stickoxydul, Stickoxyd und Methyläther.* (II. vgl. GUYE u. BATUECAS, Journ. de Chim. physique 20. 308; C. 1924. I. 117.) Teilweise referiert nach Anales soc. espanola Fis. Quim. (C. 1923. III. 1138); weitere Angaben wurden in C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 565 (C. 1924. II. 2731) veröffentlicht. (Journ. de Chim. physique 22. 101—15. Genf, Univ.) BIKERMAN.

T. Batuecas, G. Maverick und C. Schlatter, *Über die Kompressibilität einiger Gase bei 0° unterhalb 1 Atmosphäre und ihre Abweichung vom Avogadrochen Gesetz. IV. Beschreibung eines neuen Apparates zur Kompressibilitätsbestimmung und neue Ergebnisse an Sauerstoff.* (III. vgl. vorst. Ref.) Eine neue Apparatur anderer Abmessung wurde aufgebaut, um durch Vergleich der von ihr gelieferten Ergebnisse mit den früheren den eventuellen Einfluß der Gasadsorption an den Wänden festzustellen. Es erwies sich aber, daß dieser Einfluß unmerklich klein ist. Für die Abweichung des O_2 vom Avogadrochen Gesetze wurde gefunden: $1 + \lambda = 1,00087$, während man mit der alten Apparatur 1,00085 bestimmte. Als das Mol.-Vol. eines idealen Gases ergibt sich somit wieder 22414 ccm (bei 0° u. 1 at). (Journ. de Chim. physique 22. 131—41. Genf, Univ.) BIKERMAN.

Jean Dubief, *Viscositätsänderung der Gase in Abhängigkeit vom Volumen.* Sei η_0 die Viscosität des Gases im idealen Zustand, η seine tatsächliche Viscosität bei

spezif. Vol. v ; Vf. schlägt die Formel vor: $\eta = \eta_0 v/(v - b)$, worin b die van der Waalssche Volumkorrektion darstellt. Durch Verss. PHILIPPS' (Proc. Royal Soc. London Serie A 87. 56; C. 1912. II. 1435) wird die Gleichung gut bestätigt. Vergleicht man die Formel mit der van der Waalsschen Zustandsgleichung, so folgt: $\eta/\eta_0 = (p + a/v^2) \cdot v/RT$; läßt man dagegen die Gleichung DIETERICIS gelten, so folgt: $\eta/\eta_0 = e^{(v/RT) \cdot p} \cdot v/RT$. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1164—66.) BKM.

Paul Mondain-Monval, *Untersuchungen über die Auflösung der Salze*. 1. u. 2. Mitt. Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, vgl. C. 1923. III. 520; 1924. II. 5. Nachzutragen ist: Es wurden auch Lösungswärmen von NH_4Cl in $NaCl$ - u. $NaCl + NH_4Cl$ -Lsgg., sowie von $NaCl$ in NH_4Cl - u. $NH_4Cl - NaCl$ -Lsgg. gemessen; die „thermodynam.“ Lösungswärme L eines Mols NH_4Cl in einer großen Menge einer Lsg. aus 100 Teilen W., 24 Teilen $NaCl$ u. 18 Teilen NH_4Cl bei 15° ist -3460 cal., L eines Mols $NaCl$ in einer Lsg. aus 100 Teilen W., 20,3 Teilen NH_4Cl u. 21,5 Teilen $NaCl$ bei 15° ist -270 cal. Ebenfalls beträgt L eines Mols $NaNO_3$ im Gemisch aus 100 Teilen W., 140 Teilen NH_4NO_3 u. 62 Teilen $NaNO_3$ -1990 cal., eines Mols NH_4NO_3 im Gemisch aus 100 Teilen W., 140 Teilen NH_4NO_3 u. 65,4 Teilen $NaNO_3$ -2980 cal. (17°). — NH_4NO_3 erfährt bei 32° eine polymorphe Umwandlung. Vf. bestimmte die L von NH_4NO_3 in gesätt. NH_4NO_3 -Lsg. (extrapoliert aus Messungen bei steigender NH_4NO_3 -Konz.) bei 36 u. 28° ; da die L jeder Modifikation nur wenig temperaturveränderlich ist, so dürfen diese Werte auch bei 32° gelten. Sie sind: für α -Modifikation (oberhalb 32° stabil) -2530 cal., für die β -Modifikation -2930 cal., woraus für die Umwandlungswärme 400 cal. folgt in Übereinstimmung mit BELLATI u. ROMANESE (Atti d. R. Inst. Veneto [6] 4. [1886]). — Für die Löslichkeit des NH_4NO_3 (g in 100 g W.) wurde gefunden:

Temp.	$26,7^\circ$	$28,6^\circ$	$30,4^\circ$	$30,8^\circ$	$32,2^\circ$	$32,9^\circ$	$33,8^\circ$	$36,0^\circ$	$39,2^\circ$
Lösl.	215,0	223,6	232,5	234,5	241,2	244,4	248,3	259,0	274,5.

Als Bodenkörper liegt bei tieferen Temp. die β -Modifikation, bei höheren die α -Modifikation vor; die beiden Löslichkeitskurven schneiden sich bei $31,8^\circ$, dem Umwandlungspunkt. — Die Löslichkeit von $NH_4NO_3(NaNO_3)$ in Lsgg. von $NaNO_3(NH_4NO_3)$, sowie die von $NaCl(NH_4Cl)$ in $NH_4Cl(NaCl)$ -Lsgg. wurde nach der Methode der therm. Analyse u. gewichtsanalyt. bestimmt. — Für die obigen vier Salze stellte Vf. auch die Abhängigkeit des Dampfdruckes über den Lsgg. von der Konz. fest. Somit wurden alle Größen in der Gleichung $502 L \cdot dT/T^2 + i \cdot dC/C = 0$ bekannt. Die Gleichung bewährte sich vorzüglich: sie lieferte z. B. für L des $NaNO_3$ bei 16° $-2,16$, während die Messungen $-2,13$ bis $-2,15$ ergaben. Eine Bestätigung fanden auch die Beziehungen 1. für den Umwandlungspunkt $L/L' = dC/dT : dC'/dT$, worin die Buchstaben mit u. ohne Strich sich auf verschiedene polymorphe Modifikationen beziehen, C ist die Konz. der gesätt. Lsg., 2. für den eutekt. Punkt $CL/cl = dC/dT : dc/dT$, worin die großen u. die kleinen Buchstaben sich auf zwei Komponenten der Lsg. beziehen (Salz u. W.), 3. für die gemischten Lsgg. bei gleicher Temp. $CL/C'L = (i \cdot dC/dT) : (i' \cdot dC'/dT)$, worin einem Salz die Größen ohne, dem anderen mit Strich zukommen. — Das thermodynam. Löslichkeitsgesetz ist also auch für höchst konz. Lsgg. gültig, nicht nur für wl. Salze, deren gesätt. Lsgg. sehr verd. sind. (Ann. de Chimie [10] 3. 72—120. 121—90. Paris, Sorbonne.)

BIKERMAN.

L. Duparc, P. Wenger und G. Graz, *Über die Löslichkeit des Calciumfluorids in Essigsäure*. Zuvor wurde die Löslichkeit des Calciumfluorids in 2-n., n. u. $1/2$ -n. HCl u. HNO_3 bestimmt. Dazu wurden $0,5$ g bei 100° getrocknetes, dann geglühtes CaF_2 15 Min. mit 25 ccm der betreffenden Säure gekocht, nach längerem Stehen die ungel. Substanz abfiltriert u. geglüht. Von dem angewandten CaF_2 waren in

Lsg. geblieben: in 2-n. HCl 51,04%, n. HCl 32,96%, $\frac{1}{2}$ -n. HCl 21,92%, 2-n. HNO₃ 48,74%, n. HNO₃ 30,32%, $\frac{1}{2}$ -n. HNO₃ 20,25%. — Da gewöhnlich angenommen wird, daß CaF₂ in Essigsäure prakt. unl. ist, wurden die Verss. mit dieser Säure in exakterer Form ausgeführt. Nachdem man sich überzeugt hatte, daß 3-std. Erhitzen zur Herst. gesätt. Lsgg. hinreicht, wurden 3 Erlenmeyerkolben mit je 1 g CaF₂ u. der betreffenden Säure beschickt, unter Rühren im Thermostaten erhitzt, nach 3 Stdn. durch einen auf gleiche Temp. erhitzten Trichter filtriert, vom Filtrat 100 ccm eingedampft u. der Rückstand erst geglüht (CaO), dann mit H₂SO₄ abgeraucht (CaSO₄). Die Verss. wurden bei 40, 60, 80 u. 100° ausgeführt; die Zahlen bedeuten g CaF₂ in 100 ccm Lsg. $\frac{1}{2}$ -n. Säure: 0,0153, 0,0178, 0,0206, 0,0229 g; n. Säure: 0,0175, 0,0203, 0,0237, 0,0264 g; 2-n. Säure: 0,0192, 0,0229, 0,0267, 0,0300 g. Die Resultate sind im Original durch Kurven veranschaulicht. (Helv. chim. Acta 8. 280—84. Genf, Univ.)

LINDENBAUM.

L. Frank, *Zur Berechnung der P-x-Kurven binärer Flüssigkeitgemische*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 114. 257; C. 1925. I. 2055.) Mathemat. Berechnung der Teil- u. Gesamtdruckkurven von binären Flüssigkeitgemischen. Dadurch ist man auch in der Lage, die Zus. der Gasphase anzugeben. Untersucht wurden die binären Systeme: Bzl. mit CCl₄, Chlf., Ä., Toluol, CS₂; A. mit Methylalkohol; Methyl- mit Äthylacetat; CCl₄ mit Toluol; N₂ mit O₂. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 962—64.) ZAND.

Suzanne Veil, *Die Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Nickelhydroxyd*. Es wird gezeigt, daß der Magnetisierungskoeffizient von Ni(OH)₂, das in H₂O₂-Lsgg. suspendiert dessen Zers. katalyt. beschleunigt, allmählich sinkt, während der Magnetisierungskoeffizient des durch Trocknen des Hydroxyds gewonnenen NiO erst steigt, dann fällt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 932—34.)

KRÜGER.

Wheeler P. Davey, *Über die Zersetzung von Wasserstoffsperoxyd*. Das gebogene Ende eines Platindrahtes taucht in kolloidales Pt, das nicht gebogene in H₂O₂ von etwa 3%ig. Konz. Es entwickelt sich kein Sauerstoff. Wird der Draht umgewechselt, so entwickeln sich Gasblasen (O₂) am gebogenen Ende des Drahtes, selbst dann noch, wenn das andere, umgebogene Ende aus dem kolloidalen Pt heraus gehoben wurde. Dann wird wenig kolloidales Pt in die Lsg. des H₂O₂ gegeben. Taucht man nun eines der Enden des Drahtes in die Lsg., so entwickeln sich mächtig Gasblasen von O₂. Auch mit einem inakt. Stück Pt, mit Pd, Glas, Holz wurde der nämliche Effekt nun wahrgenommen. Die Entw. war so heftig, daß man hätte versuchen können, in diesen Substanzen aktivere Körper vor sich zu haben als in dem vorher aktivierten Pt-Draht. — Im Anschluß an diese Verss., die zur Nachprüfung einer Mitteilung von DITMAN (vgl. Science 60. 183; C. 1924. II. 2759) über die elektromagnet. Natur der Enzym- u. Katalysatorwirkung unternommen worden waren, stellt Vf. fest, daß die Folgerungen, die DITMAN daran knüpft bzgl. der Spezifität der Enzymwrkg. u. ihrer Fähigkeit, elektromagnet. Schwingungen auszusenden, mit Vorsicht zu behandeln sind. (Science 61. 388—89. New York, General Electr. Co.)

HORST.

Charles Ross Prichard und Cyril Norman Hinshelwood, *Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Kohlendioxyd an einer Platinoberfläche*. Vff. untersuchen die Rk. zwischen H₂ u. CO₂ am Pt-Kontakt zwischen 870 u. 1120°; bei Entfernung des gebildeten W. ist die Umsetzung nach der Gleichung H₂ + CO₂ = H₂O + CO vollständig. Für konstante CO₂-Drucke steigt die Geschwindigkeit der CO-B. bis zu H₂-Drucken von 300 mm fast linear mit dem H₂-Druck, für konstante H₂-Drucke erreicht sie ein Maximum, wenn der CO₂-Druck etwa doppelt so groß wie der H₂-Druck ist; CO verzögert die Rk. Bei äquimolaren Verhältnissen (Partialdrucken von 100 mm) der reagierenden Gase verläuft die Umsetzung nahezu monomolekular u. hat zwischen 900 u. 1100° einen Temperaturkoeffizienten von 2,85 für 100°.

CO₂ wird anscheinend an wenigen akt. Punkten, die nur einen geringen Bruchteil der gesamten Pt-Oberfläche ausmachen, adsorbiert; Vf. nehmen an, daß zwischen der relativen Adsorbierbarkeit von H₂ u. CO₂ an den akt. Punkten u. an der gesamten Oberfläche keine direkte Beziehung besteht. (Journ. Chem. Soc. London 127. 806—11. Oxford, Balliol Coll. u. Trinity Coll.) KRÜGER.

A₁. Atomstruktur. Radiochemie. Photochemie.

B. Cabrera, *Probleme der Atomphysik*. Zusammenfassung der neueren Kenntnisse über den Atomaufbau unter spezieller Berücksichtigung der *Magnetontheorie*. Die Messungen sprechen gegen die Existenz des Bohrschen, für die des Weißschen Magnetons, wenn man auch seinen Ursprung nicht übersehen kann. Das magnet. Moment eines Atoms kann plötzlich um eine ganze Einheit steigen, ohne daß chem. Veränderungen auftreten. Findet man eine gebrochene Zahl von Magnetonen, so hat man wahrscheinlich Molekeln mit verschiedenen Magnetonzahlen unter Messung. — Bei der Aufklärung der atomaren Konst. von Verbb. kann der Diamagnetismus gut helfen, namentlich wenn nicht Additivität gilt, sondern konstitutive Zusatzglieder auftreten. Der Magnetismus ist nicht genügend beachtet worden. — Alle Deformationen beschränken sich auf die äußerste Elektronenhülle, die feineren Veränderungen in den tieferen Elektronenschichten können wir bislang noch nicht aufzeigen, noch weniger sind wir über den Kern unterrichtet, trotz Radioaktivität, Atomzertrümmerung u. Isotopie. (Scientia [2] 37. 307—18. Madrid, Lab. de Invest. fisicas.) W. A. ROTH.

Leigh Page, *Das Balmersche Gesetz als Bewegungsgleichung*. Vers. einer Atomtheorie, die sich von der Bohrschen vor allem dadurch unterscheidet, daß die strahlenden Elektronen sich unifrequent bewegen. Die Theorie knüpft an die einfachsten opt. Erscheinungen an (BALMERS Gesetz) u. entwickelt eine Form der Dynamik, in der der Ausdruck für die Gesamtenergie mit dem der klass. Dynamik, in der aber die intraatomaren Bewegungen unifrequent sind u. die dynam. Frequenz mit der Bohrschen opt. Frequenz übereinstimmt. Die Resultate sind mit denen der Bohrschen Theorie identisch. Insbesondere wird die Serienemission nach dem Balmertypus erklärt u. die Strahlungslosigkeit der stationären Zustände. (Physical Review [2] 25. 429—43. Sloane Phys. Lab., Yale Univ.) KYROPOULOS.

K. R. Ramanathan, *Die Struktur von Molekülen in Beziehung zu ihrer optischen Anisotropie*. I. Vf. vertritt die Ansicht, daß die opt. Anisotropie von Gasmoll., wie sie sich an der Polarisation des von ihnen abgebeugten Lichtes kenntlich macht, von der wechselseitigen Einw. der Dubletts herrührt, welche durch die auffallende Strahlung in den verschiedenen, das Mol. bildenden Atomen ausgelöst werden. Es wird angenommen, daß jedes Atom für sich sich isotrop verhält. Vf. berechnet aus den bekannten Werten für die Refraktion u. die Polarisation des abgebeugten Lichtes die Atomrefraktionen u. gegenseitigen Abstände zwischen den opt. Zentren in den Moll. von H₂, N₂ u. O₂; er erhält so für die Atomabstände in diesen 3 Gasmoll. $1,37 \cdot 10^{-8}$ ccm, $1,90 \cdot 10^{-8}$ ccm u. $1,46 \cdot 10^{-8}$, während die aus der freien Weglänge berechneten Molekülradien = $1,34 \cdot 10^{-8}$ ccm, $1,90 \cdot 10^{-8}$ ccm u. $1,81 \cdot 10^{-8}$ ccm sind. Vf. dehnt die Unters. auch auf die 3 atomigen Gase N₂O, CO₂ u. CS₂ aus u. entwickelt einen mathemat. Ausdruck für die Unvollständigkeit der Polarisation des transversal abgebeugten Lichtes als Funktion der Atomrefraktionen u. der gegenseitigen Abstände der opt. Zentren. Hieraus ergibt sich für den gegenseitigen Abstand der N-Atome im N₂O = $3,18 \cdot 10^{-8}$ ccm, für denjenigen der O-Atome im CO₂ = $3,32 \cdot 10^{-8}$ ccm u. den der S-Atome im CS₂ = $4,04 \cdot 10^{-8}$ ccm. Die aus der Theorie errechneten Werte für die Unvollständigkeit der Polarisation stimmen befriedigend mit den beobachteten Werten überein. (Proc. Royal Soc. London Serie A 107. 684—93. Rangoon, Univ.) FRANKENBURGER.

Ralph W. G. Wyckoff und Herbert E. Merwin, *Die Raumgruppe des Baryts* ($BaSO_4$). Laue- u. Spektrometeraufnahmen am Baryt ergaben, daß dieser der Raumgruppe 2Di-16 angehört u. 4 Moll. im Elementarparallelepiped besitzt. Die Kantenlängen des rhomb. Elementarparallelepipeds sind: $a = 8,89$, $b = 5,45$, $c = 7,17$ Å, $a:b:c = 1,633:1:1,316$. Obwohl die Abmessungen der a - u. b -Achsen jenen des pseudohexagonalen Arragonits (vgl. BRAGG, Proc. Royal Soc. London, Serie A 105. 16; C. 1924. I. 2490; WYCKOFF, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 9. 145; C. 1925. I. 1939) sehr ähnlich sind, besteht keinerlei Analogie zwischen beiden Strukturen. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [5] 9. 286—95. Geophysic. Lab.) BECKER.

H. Ott, *Die Gitterstruktur des Karborunds* (SiC). (Vgl. Naturwissenschaften 13. 76; C. 1925. I. 1384.) Die vor kurzem untersuchte SiC -Modifikation erwies sich als der Baumhauersche Typus II. Der Baumhauersche Typus I ist rhomboedr. u. besitzt 15 Moll. im Elementarparallelepiped $a = 3,095$, $c = 37,95$ Å. Die Koordinaten der Atomschwerpunkte sind: 5 C (000), $(00^{\frac{2}{3}}/_{120})$, $(00^{\frac{4}{3}}/_{120})$, $(00^{\frac{1}{3}}/_{120})$, $(00^{\frac{5}{3}}/_{120})$; 5 weitere C-Atome erhalten zu diesen sämtlichen Koordinaten die Zusatzwerte $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ u. die letzten 5 C-Atome die Zusatzwerte $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$. Die 15 O-Atome sind gegen die C-Atome um den Betrag $(00 p)$. $p = \frac{1}{20}$, verschoben. Die tetraedr. Anordnung der Si u. C-Atome bleibt wie bei der II. Modifikation erhalten. Der kleinste Abstand Si-C beträgt 1,90 Å. (Naturwissenschaften 13. 319. München.) BE.

H. Lange, *Röntgenspektroskopische Untersuchung einiger Metallegierungen mittels der Methode von Seemann-Bohlin*. (Vgl. S. 219.) Es werden die Mischkristalle $Au-Cu$ u. $Cu-Ni$ untersucht. In beiden Fällen sind die Gitterabmessungen der Mischkristalle additiv in bezug auf die Gitterkonstanten der reinen Komponenten. Die Abweichung vom Additivitätsgesetz beträgt maximal 0,45%. Ferner wurde die Struktur des vergüteten u. unvergüteten Duraluminiums untersucht. Beide Proben zeigten ein einheitliches Hauptgitter. Nach kurzem Erwärmen auf 500° u. darauf folgendem Abschrecken trat neben dem Hauptgitter ein zweites Gitter auf, dessen Gitterkonstante etwas größer ist als jene des unvergüteten Materials. Dadurch wird die geringe Volumenausdehnung des Duraluminiums bei der Vergütung erklärt. Das Auftreten eines neuen Gitters beim Vergütungsvorgang bestätigt die Konnosche Theorie, nach welcher sich hier die Vergütung analog den Vorgängen in C-reichen Stählen vollzieht. (Ann. der Physik [4] 76. 476—92. Jena, Univ.) BE.

J. R. Katz, *Röntgenspektrogramm von Kautschuk bei verschiedenen Dehnungsgraden. Eine neue Untersuchungsmethode für Kautschuk und seine Dehnbarkeit*. Durchleuchtet man gewöhnlichen natürlichen Kautschuk mit monochromat. Röntgenstrahlen, dann zeigt dieser das Bild eines amorphen Körpers. Von einem gewissen Dehnungsgrad an bildet sich jedoch ein Faserdiagramm aus, welches mit zunehmender Dehnung stärker wird. Es scheint sich mit der Dehnung eine gewisse Kristallstruktur auszubilden. Synthet. Kautschuk zeigt diese Erscheinung nicht. (Chem.-Ztg. 49. 353—54. Amsterdam.) BECKER.

B. O. Herzog, *Über den Feinbau der Faserstoffe*. Die röntgenograph. Erforschung der Cellulose ergab, daß im monochromat. Diagramm gewisse Abweichungen u. Aufspaltungen der Punkte eintreten, welche sich nur durch die Annahme deuten lassen, daß in der Cellulose mehr als eine krystallin. Substanz enthalten ist. Dies wurde von H. W. Gonell an 17 Faserarten verschiedener Herkunft bestätigt. Außer den in Ztschr. f. physiol. Ch. 141. 63 (C. 1925. I. 1940) wiedergegebenen Resultaten wurde gefunden, daß die konzentr. Schichten von Bastfasern u. Mk. parallele Faserchen (NÄGELIS Micellarreihen) zeigen, welche eine bestimmte, für jede Schicht charakterist. Neigung zur Achse besitzen. Dementsprechend liefern Hanf, Bast des Maulbeerbaumes u. des Besenginsters deutliche Faserdiagramme, welche im wesentlichen einem Schichtkomplex zugehören. Ramiefaser zeigt zwei Schichtkomplexe, deren

Neigung bei breiten Faserzellen um $7,5^\circ$, bei schmalen um $4,2^\circ$ differiert, was auch im Röntgendiagramm zu erklären ist. Bei *Flachs* ist das Röntgenbild nebelig u. verschleiert u. zeigt keine scharfen Punkte. *Baumwolle* liefert ein für „Spiralfaseranordnung“ charakterist. Bild.

Bei der Mercerisation der Cellulose mit starker Natronlauge beweist das Röntgenbild, daß chem. Veränderungen im Mol. des die meisten Interferenzen liefernden Cellulosebestandteils eintreten, aber so, daß sich die Molekulargröße nicht oder nur unbedeutend ändert. Daneben treten auch in den anderen krystallin. Komponenten chem. Veränderungen ein. Von H. GONELL wurde der Fortschritt der Mercerisation bei Ramie röntgenograph. verfolgt, wo sich ergibt, daß röntgenograph. u. mechan. feststellbare Veränderungen nicht parallel gehen. Die *Kunstseiden*, insbesondere *Kupferseiden* zeigen das Diagramm der mercerisierten, nicht der nativen Cellulose (vgl. Kolloid-Ztschr. 35. 201; C. 1925. I. 931). — Weitere Unters. an *Chitin* u. *Seidenfibroin* (vgl. HERZOG u. KOBEL, Ztschr. f. physiol. Ch. 134. 296; C. 1924. II. 50) deuten auf eine gewisse Gleichartigkeit im Aufbau dieser Stoffe u. der Cellulose hin. In allen Fällen bildet die Hauptmasse ein einziger krystallin. Stoff oder ein Gemisch solcher Stoffe. Die Krystalle liegen mit einer Krystallachse in der Faserrichtung u. sind in Kittsubstanzen eingebettet. Die krystallin. Elementarzelle hat ungefähr die gleiche Größenordnung wie die anderer organ. Verbb.

Die Entstehung der Faserstruktur im Organismus findet so statt, daß die zunächst amorphe Substanz infolge von Zug in der Faserachse auskrystallisiert, wobei die kristallograph. Richtung der größten Wachstumsgeschwindigkeit in der Faserachse liegt. Dies wurde an Röntgenbildern von natürlicher u. Kunstseide wie auch von *Asbest* ermittelt. — Entwicklungsgeschichtlich bedeutsam ist das Ergebnis, daß die Ausbildung der Krystallisation mit der Entw. fortschreitet, wie an der Haut von Raupen u. Käferpuppen röntgenograph. festgestellt wurde. — Die Kittstoffe sind leichter angreifbar als die Cellulose, da *Hydrocellulose* trotz weitgehender Veränderung der mechan. Festigkeit ein n. Cellulosediagramm liefert. Die Einlagerung der krystallinen Substanz in eine amorphe Kittmasse ist von größter Bedeutung für den Verlauf chem. Rkk. u. für die Widerstandsfähigkeit des Gebildes gegen mechan. Beanspruchung. Gegenüber dem rein krystallinen Aufbau bietet dieser komplexe Aufbau den Vorteil, daß keine Rekrystallisationsvorgänge, welche mit einer mechan. Erweichung verbunden sind, eintreten können. (Naturwissenschaften 12. 955—60. 1924.) SCHIEBOLD.

R. O. Herzog und H. W. Gonell, *Weitere Untersuchungen an Naturstoffen und biologischen Strukturen mittels Röntgenstrahlen*. Vff. studieren eine Anzahl *Reservekohlenhydrate* von Pflanzensamen sowie von Gerüst- u. Stützstoffen des tier. Organismus (*Albuminoide*). — *Stärke*, das *Mannan* der Steinnuß, das *Galaktomannan* des Dattelkerns, *Insulin* (Dahlienknollen), *Lichenin* (Flechten), *Xylan* aus Stroh, *Glykogen* (das Energiereservematerial des Muskels u. der Hefe), welche schnell mobilisierbar sein muß u. leicht kolloidal gel. wird, sind amorph, ebenso Quellstoffkohlenhydrate wie *Mannan* aus *Salepschleim*, *Caruban* aus *Johannisbrot*. — Das organ. Gerüstmaterial der Muscheln u. Hornkorallen, in welche das anorgan. ein- oder angelagert ist, ebenso das Rohr der Röhrenwürmer ist amorph. Dagegen ist das *Spongion* aus sehr kleinen geordneten Krystallen aufgebaut. Auch das organ. Gerüst von *Nautilus* ist feinkrystallin, jedoch ohne deutliche Faserstruktur. Die *Chorda* des Haies ist deutlich krystallin u. enthält dieselbe Substanz, die sehr feinkrystallin. im Knorpel der Säugetiere enthalten ist.

In der *Keratingruppe* liefern Haare, Borsten, Stacheln, Federn, Fischbein u. Horn (Gemse) das gleiche Diagramm wie es bereits beim Haar beschrieben ist (HERZOG u. JANCKE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53. 2162; C. 1921. I. 278). Die aus

Fischschuppen isolierten faserigen Strukturelemente zeigen das Diagramm des Haares noch weitgehend differenzierter, hier sind die Kryställchen größer. Es ergibt sich hieraus die chem. wichtige Folgerung, nach den krystallin. Hauptbestandteilen von Knorpelgewebe u. Keratinen samt Ichthylepidin in entwicklungsgeschichtlich tiefer stehendem Material zu suchen. — Weitere Ergebnisse, die sich noch nicht allgemein auswerten ließen, wurden am *Eihüllenalbumin* (Reptilienei), ferner am Schwert des Schwertfisches (*Hizchias gladius*), welches ein Gemisch von Stoffen mit u. ohne Faserstruktur ergibt, sowie am Kiefer von *Eunice* (Ringelwurm), der deutliche Krystallstruktur besitzt, erhalten. Das letztgenannte Material ist nicht ident. mit dem *Chitin*. Bzgl. der Einzelheiten sei auf die ausführliche Tabelle der Vff. im Original verwiesen. (Naturwissenschaften 12. 1153—55. 1924. Berlin-Dahlem, Kaiser WILHELM-Inst. f. Faserstoffchemie.) SCHIEBOLD.

O. S. Duffendack und H. Hnthsteiner, *Niederspannungsbogen in Phosphordampf*. Der P-Dampf wurde durch Erhitzen eines dem Entladungsrohr seitlich angeblasenen Gefäßes mit rotem P auf 335° erzeugt, sein Druck durch die Erwärmung des Entladungsrohres reguliert. Dieses Rohr war vom gebräuchlichen Typ u. enthielt als Kathode einen W-Draht, als Anode eine W- oder Mo-Platte. Um zu entscheiden, ob die so gewonnenen Ergebnisse dem P-Atom oder Mol. entsprachen, wurde zur Kontrolle auch eine andere Elektrodenform benutzt, bei der die Anode aus Mo-Blech kastenartig die Kathode umgab u. durch die starke Erhitzung (auf Gelbglut) weitgehende Dissoziation der P-Moleküle gewährleistete. Als Minimumpotential wurde beide Male 10,3 V gefunden, welches als die Ionisierungsspannung des P-Atoms betrachtet wird. Anzeichen für Mehrfachionisation wurden nicht gefunden. Die Differenz gegen den von MOHLER u. FOOTE angegebenen Wert von 13,3 V für die Ionisierungsspannung erklären die Vff. mit der von MOHLER u. FOOTE angebrachten Korrektur für die Anfangsgeschwindigkeit, der ein Ionisierungsbeginn bei 10,6 V auf den Originalkurven der angeführten Autoren gegenübersteht. (Physical Review [2] 25. 501—8. Univ. of Michigan u. Gen. El. Co.) KYROPOULOS.

H. D. Smyth, *Primäre und sekundäre Ionisationsprodukte in Wasserstoff*. (Vgl. Journ. Franklin Inst. 198. 795; C. 1925. I. 1045.) Wie früher wurde die Ionisierung durch Elektronenstoß bewirkt u. die Ionenbahnen als Kanalstrahlen im magnet. Felde entsprechend ihrem e/m halbkreisförmig umgebogen u. in einen mit dem Elektrometer verbundenen Faradayzylinder geleitet. Die verschiedenen Ionengattungen machen sich als Maxima im Elektronenstrom bemerkbar. Die Deutung dieser Maxima wird durch Sekundärprozesse kompliziert, d. h. durch die sekundäre B. von Ionen durch Zusammenstoß der primär gebildeten mit anderen Ionen oder Molekülen. Unterstützt wird die Deutung durch Verss. bei verschiedenen Drucken, bei denen die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes u. damit die der B. von Sekundärprodd. verschieden ist. Diese Verss. lassen gleichzeitig Schlüsse zu auf die Stabilität der verschiedenen Ionengattungen. Solche druckabhängige Dissoziationsmaxima wurden zuverlässig für H_3^+ u. H_2^+ zu H^+ gefunden, während Maxima entsprechend $H_3^+ \rightarrow H_2^+$ u. Assoziationsmaxima nicht sichergestellt werden konnten. Theoret. Betrachtungen über die Druckabhängigkeit der relativen Mengen von H_2^+ u. H^+ geben Kurven, die im allgemeinen mit den Verss. übereinstimmen u. den Schluß zulassen, daß die Wahrscheinlichkeit der Dissoziation von H_3^+ ca. das 15fache der Wahrscheinlichkeit des Zusammenstoßes mit einem Molekül ist, wie sie sich aus der kinet. Theorie ergibt, u. daß die Wahrscheinlichkeit der B. von H^+ aus H_2^+ größer ist, als die der B. aus H_3^+ . Die Diskussion des Widerspruchs zwischen der aus den Ionisationspotentialen berechneten u. der nach LANGMUIR sich ergebenden thermischen Dissoziationswärme führt auf die im vorliegenden Falle noch unbekannte ausgestrahlte Energie als Erklärungsmöglichkeit. —

Die Verss. des Vfs. ergeben, zusammengefaßt: primäre B. von H_2^+ bei ca. 16 V; keinen Anhaltspunkt für gleichzeitige Ionisation u. Dissoziation bei Potentialen über 20,2 V, aber B. von H_3^+ u. H^+ auf Grund sekundärer Prozesse. (Physical Review [2] 25. 452—68. Princeton [N. J.] KYROPOULOS.

Henry A. Barton, *Einfach- und Doppelionisation von Argon durch Elektronenstoß*. (Vgl. Nature 114. 826; C. 1925. I. 608; u. vorst. Ref.) Ausführliche Darst. des früher Mitgeteilten. Der Untersuchungsengang entspricht völlig dem von SMYTH; für die Deutung der Ergebnisse gilt das oben gesagte. Hauptziel der Arbeit war Best. des zweiten Ionisationspotentials von Ar. Über das bekannte Ionisationspotential von Ar^+ , welches zu 15,2 V angenommen wurde, ergab sich die an den Messungen anzubringende Korrektur zu $-2,1$ V, woraus $45,3 \pm 1,5$ V für das Minimumpotential von Ar^{++} folgt. Ein krit. Potential von 34 V wurde im Gegensatz zu anderen Experimentatoren nicht gefunden, was auch seinen Grund in der Methode haben kann. Bis zu hohen Potentialen (95 V) wurden Anzeichen für das Auftreten mehrfachen Elektronenstoßes gefunden; Ar^{+++} -Ionen wurden auch bei höheren Potentialen nicht gefunden. — Die ausgesprochene Abweichung der Befunde des Vfs. von den Beobachtungen von DEJARDIN, HORTON u. DAVIES neigt der Vf. den verschiedenen Versuchsbedingungen zuzuschreiben, insbesondere den stärkeren Elektronenströmen dieser Autoren, die eine wiederholte Ionisation begünstigen. Die hier vorliegenden Möglichkeiten werden an einem Energiediagramm der verschiedenen Niveaux auf Grund der bisher beobachteten krit. Potentiale eingehend erörtert u. sind im Original nachzusehen, da eine schlüssige Erklärung, ohne besondere Annahme, aussteht. (Physical Review [2] 25. 469—83. Princeton [N. J.] KYROPOULOS.

Mme. Pierre Curie, *Apparat zur Bestimmung der Intensität einer Quelle der α -Strahlen*. Die Methode des Sättigungsstromes ist nicht anwendbar, wenn das zu untersuchende Präparat zu stark ist: es gelingt nicht, bei noch so großer EK. alle Ionen fortzuschaffen. Vf. reduziert den in die Ionisationskammer gelangenden Bruchteil der α -Teilchen durch Einschalten einer undurchdringlichen Membran, die nur ein kleines mit Al-Folie verschlossenes Loch trägt. Die Ergebnisse stimmen mit den nach gewöhnlichem Verf. gewonnenen auf 1% überein. (Journ. de Chim. physique 22. 142—46. Paris, Sorbonne.) BIKERMAN.

C. D. Ellis und W. A. Wooster, *Bemerkung über den Wärmeeffekt der γ -Strahlen von RaB und RaC*. Vf. teilen eine Methode mit, nach der sie unabhängig von dem Wärmeeffekt der α -Strahlen den Wärmeeffekt der γ -Strahlen von RaB u. RaC gemessen haben. Die Schwierigkeit liegt darin, daß die γ -Strahlen in Ggw. der α -Strahlen gemessen werden müssen, die eine etwa 10mal größere Wärmewrkg. hervorrufen, u. daß bei allen experimentellen Anordnungen nur etwa $\frac{1}{10}$ der γ -Strahlen absorbiert werden, also zur Messung gelangen können. Die Vf. benutzen nun einen Hohlzylinder, der aus 4 gleichen Sektoren besteht, von denen 2 gegenüberliegende Sektoren aus Pb bzw. Al u. die dazwischen liegenden Sektoren aus Holz sind. In der Achse des Zylinders befindet sich isoliert von den Sektoren ein längs durchbohrter Cu-Stab, der im Mittelpunkt der Achse ein dünnwandiges Röhrchen mit RaEm enthält. Der Al-Sektor ist durch hineingebohrte Löcher auf dieselbe Wärmekapazität wie der Pb-Sektor gebracht. Der ganze Wärmeeffekt der α - u. β -Strahlen wird in dem Cu-Stab hervorgebracht. Die γ -Strahlen werden zwar nur unvollständig in dem Al- bzw. Pb-Sektor absorbiert, aber auf jeden Fall stärker im Pb. Da beide Sektoren die gleiche Wärmekapazität haben, kann man aus der Temperaturdifferenz, die durch ein System von 19 Silber-Konstanten-Thermoelementen gemessen werden konnte, u. aus der bekannten Absorption im Pb u. Al die Wärmewrkg. der γ -Strahlen berechnen. Vf. finden mit einer Genauigkeit von 5% $8,1$ cal/Stde. für die von den γ -Strahlen einer mit 1 g Ra im Gleichgewicht befindlichen

Menge RaB u. RaC erzeugten Wärmewrkg. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **22**, 595—96.) PHILIPP.

Y. H. Woo, *Die Intensität der Streustrahlung der Röntgenstrahlen durch rücklaufende Elektronen*. Vf. berechnet auf Grund der Comptonschen Überlegungen (Physical Review **21**, 483; C. 1924. I. 395) bezüglich der Geschwindigkeit der rücklaufenden Elektronen nach der klass. Elektrodynamik die Totalstreuung in Übereinstimmung mit THOMSON. Die Existenz des Comptoneffektes widerlegt die Berechtigung der einfachen Grundannahmen. Vf. findet ferner, daß auch die Annahme der Analogie zwischen dem Elektron u. dem virtuellen beweglichen Oscillator (BOHR, KRAMERS u. SLATER, Philos. Magazine [6] **47**, 785; C. 1924. II. 1435) nicht zum Ziele führt. (Physical Review [2] **25**, 444—51. Chicago, Univ.) KYROPOULOS.

K. Bangadhama Rao, *Über die Fluoreszenz und kannelierte Absorption des Wismuts bei hohen Temperaturen*. Vf. sucht, durch Temperaturerhöhung eine Feinstruktur des Bandenspektrums des Bi nachzuweisen. Durch Erhitzen des Verdampfungsgefäßes auf 1500—1600° bewirkt er das Auftreten einer orangegelben Fluoreszenz des Bi-Dampfes. Vf. stellt Vergleichsaufnahmen des Absorptions- u. des Fluoreszenzspektrums mittels eines Hilger-Glasspektrometers her; er gibt tabellar. die Wellenlängen von etwa 20 Fluoreszenzbanden an. Es zeigt sich, daß das Fluoreszenzspektrum fast vollständig das Komplement des Absorptionsspektrums darstellt u. daß es keinerlei Polarisierungseffekt zeigt. Einige Banden des Hochtemp.-Bandenspektrums zeigen eine deutliche Feinstruktur, welche vermutlich einer dreifachen Quantelung der Elektronen-, Atom- u. Molekülbewegungen des Bi-Mol. entspricht; vielleicht verursacht das große Trägheitsmoment des Bi-Mol. die Kleinheit des Frequenzintervalls zwischen aufeinanderfolgenden Gliedern der Linienserien innerhalb der Banden. Vf. äußert die Ansicht, daß die Anregungspotentiale der Elemente der 5. Gruppe, welche im Dampfzustand mehratomig sind, aus den Bandenspektren sich ergeben könnten, da es sich offenbar um Anregungen u. Strahlungen der Moll. u. nicht der Atome handelt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **107**, 760—62. Madras, Univ.) FRBU.

I. C. Slater, *Eine Quantentheorie der optischen Erscheinungen*. (Vgl. BOHR, KRAMERS u. SLATER, Philos. Magazine [6] **47**, 785; C. 1924. II. 1435.) Anwendung u. Ausdehnung der früher gegebenen Theorie auf opt. Erscheinungen, insbesondere die Resonanzstrahlung. (Physical Review [2] **25**, 395—428. JEFFERSON Phys. Lab., HARVARD Univ.) KYROPOULOS.

H. M. Hansen, T. Takamine und Sven Werner, *Der Einfluß eines magnetischen und elektrischen Feldes auf das Quecksilberspektrum*. Im ersten Teil dieser Arbeit wird von den Vff. untersucht, unter welchen Bedingungen Übergänge von den beiden metastabilen Zuständen $2p_1$ u. $2p_3$ des Hg-Atoms zum normalen Zustand $1S$ möglich sind. Ist dies der Fall, dann müssen die „verbotenen“ Linien ($1S - 2p_1$) 2270 u. ($1S - 2p_3$) 2656 in Emission auftreten. Es zeigt sich nun, daß weder ein magnet. u. ein elektr. Feld diese Linien auftreten läßt, daß sie aber bei starken kondensierten Entladungen erscheinen, wobei allerdings die 2656 Linie sehr schwach ist. — Im zweiten Teil wird der Starkeffekt bei Anwesenheit eines starken elektr. Feldes untersucht. Als Feld wird das Spannungsgefälle im Kathodendunkelraum einer Entladungsröhre benutzt, welche mit 6000—10000 Volt bei 0,5 Milliampère betrieben wurde. Das Spannungsgefälle des Kathodendunkelraums betrug dann 35000 Volt/cm. Unter dem Einfluß des Feldes trat eine Rot- u. Violettverschiebung der Linien ein. Die Verschiebung war desto größer, je wasserstoffähnlicher die Termen sind. Es können jene durch das Auswahlprinzip verbotenen Linien auftreten, deren Endterm $K \leq m$ ist. (Paschen-Sommerfeldsche Numerierung.) Die Einzelheiten sind tabellar. wiedergegeben. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser 5. Nr. 3. 1—40. 1923. Kopenhagen, Univ.) BECKER.

H. C. Urey, *Der Einfluß verwirrender elektrischer Felder auf den Zeemaneffekt des Wasserstoffspektrums*. (Vgl. Ztschr. f. Physik **29**. 86; C. **1925**. I. 15.) Vf. berechnet den Einfluß, den ein elektr. Feld auf den stationären Zustand eines H-Atoms ausübt, wenn das elektr. Feld quer zu einem Magnetfeld steht u. von solcher Intensität ist, daß die Zeemaneffekte von beiden Feldern von der gleichen Größenordnung sind. Weiter wird der Einfluß eines solchen zweiten Feldes auf die H-Linien berechnet u. mit der experimentellen Erfahrung verglichen. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser. **6**. Nr. 2. 1—19. 1924.) BECKER.

Günther Cario und Otto Oldenberg, *Über elektrische Anregung des Jodbandenspektrums und des Jodlinienspektrums*. (Vgl. Ztschr. f. Physik **25**. 136. **27**. 189; C. **1924**. II. 1054. 2318.) Da die bekannten δ J_2 -Banden dem neutralen Mol. angehören, wurde nach neuen Banden gesucht, welche unter Umständen dem J_2^+ zuzuschreiben sind. In Analogie zu den Banden des N_2^+ , welche im kathod. Glimmlicht auftreten, wurde das kathod. Glimmlicht in J_2 -Dampf bei niederem Dampfdruck untersucht. Es wurde jedoch nur eine schwache neue Bande bei 2700 Å gefunden u. daraus auf eine geringe Stabilität des J_2^+ geschlossen. Bei elektr. Anregung der diffusen J_2 -Banden konnte in engen Kapillaren eine Aufspaltung nachgewiesen u. die diffuse 3460-Bande in eine lange Reihe von Einzelbanden zerlegt werden. Das Linienspektrum des J_2 wird zwischen 3302 u. 2062 Å neu vermessen. (Ztschr. f. Physik **31**. 914—19. Göttingen, Univ.) BECKER.

W. H. J. Childs, *Eine Eigentümlichkeit einiger roter Neonlinien*. Bei der roten Ne-Linie ändert sich die effektive Wellenlänge mit den Anregungsbedingungen, sodaß diese Linie nicht als Standardlinie für Präzisionsmessungen beim Ausmessen von Spektren verwendet werden kann. (Nature **115**. 572. Kings Coll. Strand.) BE.

O. W. Richardson und T. Tanaka, *Regelmäßigkeiten im sekundären Wasserstoffspektrum*. Vf. setzen die Arbeit fort (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **106**. 640. 663; C. **1925**. I. 614. 615) die Linien der sekundären Wasserstoffspektrums in Serien einzureihen u. halten sich dabei an die Tatsache, daß die Intensität bestimmter Liniengruppen bei Elektronenstoßanregung des H_2 bei niedrigem Druck gegenüber der Intensität bei n. Entladung u. Geißler-Röhren verändert wird. Die einzelnen Gruppen sind tabellar. zusammengestellt. Vf. geben jeweils den Wahrscheinlichkeitsgrad für die Richtigkeit der betreffenden Serienbeziehung an. Aus ihnen lassen sich Rückschlüsse auf das Trägheitsmoment der emittierenden Moll. in ihrem Anfangs- u. Endzustand ziehen. Verschiedene Anzeichen sprechen gegen die Annahme, daß gewisse Serien von einem H_3 -Mol. emittiert werden; vielmehr sind auch diese vermutlich auf H_2 -Moll. zurückzuführen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **107**. 602—23.) FRANKENBURGER.

K. Rangadhama Rao, *Eine Notiz über die Absorption der grünen Linie des Thalliumdampfes*. Vf. unternimmt eine Unters. der Absorption der grünen Tl-Linie (λ 5350) um vielleicht in Analogie zu den Erscheinungen an der grünen Hg-Linie (λ 5461) Rückschlüsse auf die komplexe Natur dieser Linien ziehen zu können. Vf. untersucht mittels einer, zwischen Tl-Elektroden übergelassenen Vakuumentladung als Lichtquelle u. ein Lummer-Gehrckenschen Platte zur spektralen Auflösung die Absorptionsverhältnisse dieser Linie im Tl-Dampf. Die näheren, rein spektr. Ergebnisse sind aus der Originalarbeit ersichtlich. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **107**. 762—65. Madras Univ.) FRANKENBURGER.

Robert S. Mulliken, *Eine Bande von ungewöhnlicher Struktur, die wahrscheinlich einem höchst instabilen Calciumhydridmolekül angehört*. Vf. beschreibt eine Bande, die von SAUNDERS gelegentlich im Ca-Bogenspektrum bei niedrigen Drucken gefunden wurde. Der Bandenkopf liegt bei $\lambda = 3533,6$ Å, die Bande selbst ist nach höheren Frequenzen hin abgeschattiert. Spektralaufnahmen wurden gemacht vom Ca-Bogen in 3—20 mm H-Atmosphäre; mit Abpumpen des H schwächte sich

die Bande ab u. verschwand schließlich. Der weite Linienabstand u. einfache Bau der Bande machen ihre Zugehörigkeit zu einem Hydrid u. zweiatomigen Mol. wahrscheinlich. Die Ergebnisse der Ausmessung sind tabellar. wiedergegeben. Insgesamt ähnelt die Bande den CuH-Banden; sie besteht aus zwei Teilen, deren Linien zusammen keine Serie bilden. Die beiden Teile enden plötzlich, unmittelbar nach ihrem Intensitätsmaximum; die mittleren Linien sind sehr schwach ausgebildet. Die Bande wird auf Grund der Theorie von KRATZER analysiert u. unter der Annahme, daß die Endlinien der beiden Teile einem gemeinsamen Anfangszustand entsprechen. Vergleichende Betrachtung anderer Hydridbanden. (Physical Review [2] 25. 509—22. HARVARD UNIV.) KYROPOULOS.

H. M. Hansen und S. Werner, *Das optische Spektrum des Hafniums*. Zusammenfassender u. ergänzter Bericht der früheren Arbeiten der Vff. (Nature 11. 322. 112. 618. 900; Naturwissenschaften 12. 528; C. 1923. I. 1068. 1924. I. 1152. II. 431. 914.) An HfO_2 u. HfF_4 wurden insgesamt zwischen 2250 u. 7500 Å etwa 800 Bogen u. Funkenlinien vermessen, u. Wellenlängen u. Intensitäten in Tabellen angeführt. (Kong. Danske Vidensk. Meddelelser. 5. Nr. 8. 1—18. 1923. Kopenhagen, Univ.) BECKER.

W. Rump, *Über die Resonanzfluorescenz der Linie 1849 Å des Hg-Dampfes*. (Ztschr. f. Physik 29. 196; C. 1925. I. 16.) Bei Bestrahlung einer Hg-Resonanzlampe mit einer Hg-Bogenlampe läßt sich die Resonanzlinie 1849 Å opt. anregen, wenn auf dem ganzen von der Strahlung durchlaufenen Weg O_2 verdrängt wird, da O_2 diese Linie stark absorbiert. (Ztschr. f. Physik 31. 901—2. Charlottenburg.) BECKER.

R. V. Zumstein, *Die Absorptionsspektren von Kupfer-, Silber- und Golddampf im Ultraviolett*. Die Metaldämpfe wurden in einem beiderseits offenen, dickwandigen Kohlerohr erzeugt, in dessen Mitte eine Aushöhlung gebohrt war zur Aufnahme eines Metalltropfens. Von außen, senkrecht zur Zylinderachse wurde das Rohr an dieser Stelle mittels des Acetylen-Sauerstoffgebläses auf 1600—2000° erhitzt. An den offenen Enden befanden sich die Lichtquelle (Zn-, Cd- oder Al-Funken) u. das Spektroskop; zwischen diesen wurde der Metaldampf entwickelt. Bei Cu wurde beim ersten Dublett der Hauptserie 3273,9 u. 3247 Å in Übereinstimmung mit GROTRIAN, starke Absorption gefunden, außerdem zeigten sich Linien bei 2225, 2182, 2178,9, 2165, 2024,3 u. bei 2000° bei 2244 Å. Bei Ag sehr starke Absorption (wie bei GROTRIAN) bei 3332 u. 3280 Å, sowie bei 2070,0 u. 2061,2 Å, den ersten Dubletts der Hauptserie. Bei Au deutliche Absorption nur bei 2675,9 u. 2427,9, dem ersten Dublett der Hauptserie. In den Absorptionsspektren aller drei Elemente ist die Dublettkomponente mit kürzerer Wellenlänge stets die stärkere, ähnlich wie bei den Alkalimetallen. Dasselbe gilt für das Anwachsen von $\Delta\lambda$ mit steigendem Atomgewicht. Bemerkenswert ausgeprägt ist der rasche Intensitätsabfall nach höheren Gliedern der Hauptserie, wie bereits von FOWLER bemerkt. (Physical Review [2] 25. 523—26. Univ. of Michigan.) KYRO.

L. A. Sommer, *Über das Bogenspektrum des Rhodiums*. Vf. analysiert das Bogenspektrum des Rh nach den Messungen von KAYSER (Abhandl. d. Berl. Akad. 1897) u. findet, daß der spektroskop. Wechselsatz auch für das Rh-Spektrum gilt. Quartetts u. Dubletts u. Interkombinationen dieser beiden Termsysteme werden nachgewiesen. Wie in den Bogenspektren der Fe-Gruppe sind die Terme sämtlich verkehrt. Es wurden insgesamt bisher 50 Multipletts, die ungefähr 400 Linien des Bogenspektrums umfassen, analysiert; gemessen sind 1500 Linien vom Bogen- u. Funkenpektrum. Direkte Beobachtungen, die über das Aufspaltungsbild im Stern-Gerlach-Vers. etwas aussagen könnten, sind an Rh nicht gemacht worden. (Naturwissenschaften 13. 392—93. Göttingen, Univ.) JOSEPHY.

Heinrich Stöck, *Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung des Lichts auf Bromsilber*. Vf. wendet sich gegen die Folgerungen, die STRÖMBERG (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 22. 165; C. 1923. III. 1441) aus seinen Unters., den Zersetzungsvorgang von Ag-Halogeniden gewichtsanalyt. zu verfolgen, zieht. Er stellt Grundsätze für künftige Arbeiten auf diesem Gebiet auf. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 23. 132—36.) KELLERMANN.

Arthur John Allmand, Percy Walmsley Cunliffe und Robert Edwin Witton Maddison, *Die photochemische Zersetzung von Chlorwasser und wässriger Lösungen von unterchloriger Säure*. I. Vf. untersuchen die photochem. Zers. der Lsgg. von Cl_2 in W. u. in wss. HCl , KCl , HgCl_2 , CdCl_2 , LiCl , H_2SO_4 , Na_2SO_4 , Li_2SO_4 , MnSO_4 , Br_2 , CuSO_4 , CoSO_4 , NiSO_4 u. von HOCl in W. u. wss. Na_2HPO_4 u. $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ bei Bestrahlung mit Quecksilberlicht in Quarzgefäßen. Abgesehen von den Fällen, wo Nebenrkk. stattfinden — Cl_2 bei Ggw. von MnSO_4 u. CoSO_4 u. HOCl bei Ggw. von $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ — treten als Zersetzungsprodd. nur HClO_3 u. O_2 auf. ClO_3' konnte neben Cl_2 bzw. ClO' durch Red. der letzteren mit Oxalsäure, Rücktitration des Überschusses mit KMnO_4 u. Titration des ClO_3' mit FeSO_4 u. KMnO_4 bestimmt werden. Bei der photochem. Rk. wurde weder eine Induktionsperiode nach Nachwrkg. beobachtet; die O_2 -Entw. wird jedoch bisweilen durch Übersättigungserscheinungen erheblich verzögert u. fehlt in einigen Fällen ganz. Im Sonnenlicht, zersetzten Tageslicht u. monochromat. Licht von 313, 365 u. 436 $\mu\mu$ ist das Verhältnis der gebildeten Prodd. nahezu dasselbe. Im Dunklen erfolgt merkliche Zers. nur in Gemischen von Cl_2 u. CoSO_4 bzw. von ClOH u. $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$; bei letzterem ist auch im Licht die Rk. kompliziert, indem u. a. Trichloressigsäure entsteht. Die Ausbeute an HClO_3 ist für reine, äquivalente Lsgg. von Cl_2 u. ClOH gleich u. beträgt ca. 61%, bei Ggw. von 0,1-n. HCl in Chlorwasser fällt sie auf ca. 30%, bei Zusatz von Na_2HPO_4 zu ClOH steigt sie bis auf ca. 80%; Chloride u. H_2SO_4 wirken etwas erniedrigend, HgCl_2 erhöhend, neutrale Sulfate sind ohne Einfluß. Die Ergebnisse entsprechen zwar qualitativ der Formulierung $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H} + \text{Cl}'$, $\text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$ u. der Annahme, daß HClO als Acceptor für die primär gebildeten O-Atome dient, indem Vermehrung der Cl' oder H' die photochem. Rk. beeinträchtigt, Beseitigung der Cl' oder HClO sie begünstigt, spezif. Wrkkg. der einzelnen Ionen scheinen aber die quantitativen Verhältnisse wesentlich zu beeinflussen. (Journ. Chem. Soc. London 127. 822—40. London, Univ.) KRÜGER.

Ronald George Wreyford Norrish und Eric Keightley Bideál, *Die lichtempfindliche Bildung von Wasser aus den Elementen bei Gegenwart von Chlor*. Vf. bestimmen durch Messung der zeitlichen Abnahme des Gasdrucks die Geschwindigkeit der B. von Wasser bei Bestrahlung von H_2 - O_2 - Cl_2 -Gemischen mit Quarzquecksilberlicht unter Verwendung mit P_2O_5 gefüllter gläserner Reaktionsgefäße; HCl u. Cl_2 werden von P_2O_5 nicht absorbiert. Nach anfänglicher kurzer Zunahme (Draper-effekt) fällt der Druck mehrere Min. gleichmäßig; der Anstieg der Druckabnahme-Zeitkurve nach 2 Min. gilt als „Wassersensibilisierung“ des Systems. Diese ist proportional dem Prod. $[\text{Cl}_2][\text{O}_2]$ u. vom Partialdruck des H_2 für Partialdrucke von 0,16—0,9 des Gesamtdruckes unabhängig. Nach Ansicht der Vf. kommt die Wasserbildung dadurch zustande, daß die durch Belichtung aktivierten Cl_2 -Molekeln ihre Energie auf O_2 -Molekeln übertragen, die dadurch ihrerseits aktiviert werden, u. steht in engem Zusammenhang mit der antikatalyt. Wrkg. des O_2 auf die photochem. B. von HCl . (Journ. Chem. Soc. London 127. 787—97. Cambridge, Univ.) KRÜGER.

W. Albert Noyes, jr., *Photochemische Untersuchungen*. III. *Die Reaktion zwischen Stickstoff und Wasserstoff in Gegenwart von Quecksilberdampf und das Resonanzpotential von Quecksilber*. (II. vgl. MOORE u. NOYES, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1367; C. 1924. II. 2010.) Vf. untersucht die photochem. Rk. $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 = \text{NH}_3$; $\Delta F_{298} = -3910$, am Kp. von Hg (630,4° K.) wird die freie Energie dieser

Rk. + 4620. N₂ u. H₂ wurden durch ein Quarzgefäß über sd. Hg geleitet, als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberbogenlampe. Es wurde ein Gesamtdruck von 1,1 at angewandt. Die NH₃-Ausbeuten wurden größer, wenn ein Farbfilter von A. eingeschaltet wurde. Das Absorptionsspektrum von NH₃ wurde aufgenommen, u. es wurde gefunden, daß prakt. keine Strahlung von kürzerer Wellenlänge als 2150 Å übertragen wurde. Die Druckabnahme war beträchtlich größer als obiger Rk. entspricht. N₂H₄ konnte nach der Methode von BRAY u. CUY (Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1786; C. 1924. II. 216) nur in Spuren, wenn überhaupt nachgewiesen werden. NH₃ wurde durch Nesslers Reagens u. durch Absorption in konz. H₂SO₄ in einem Picardschen Absorptionsgefäß bestimmt. Die erhaltenen Werte sind kaum genau genug, um die Ordnung der Rk. endgültig zu entscheiden. — Aus den theoret. Überlegungen des Vfs. folgt, daß bei dieser Rk. die Dissoziation des H₂ die größte Rolle spielt, denn der N₂ kann unter den gegebenen Bedingungen nur wenig von Hg beeinflusst werden. Das erste Resonanzpotential des Hg beträgt 4,9 V, während die Dissoziationswärme des H₂ ca. 3,16 V entspricht. Hg-Atome sind also im 1. Resonanzzustand beim Zusammenstoß mit H₂-Moll. fähig, diesen die zur Dissoziation notwendige Energie abzugeben, während die Energie zur Dissoziation von N₂ nicht ausreicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1003—9. Chicago, [Ill.], Univ.)

JOSEPHY.

S. C. Brooks, *Der Einfluß von Licht auf die Permeabilität des Lecithins*. Kritik der Ausführungen von BECKING u. GREGERSEN (vgl. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 22. 130 [1924]), welche in Ansehung an die von BROOKS (vgl. Bot. Gaz. 64. 306 [1917]) beschriebene Methode den Einfluß von Licht auf die Permeabilität des *Lecithins* untersucht haben. Die Methode besteht darin, daß der elektrolyt. Widerstand der verdünnteren von zwei Lsgg., die durch ein mehr oder weniger durchlässiges Diaphragma getrennt sind, von Zeit zu Zeit gemessen u. aus der Änderung des Widerstandes die Permeabilität des Diaphragmas berechnet wird. BECKING u. GREGERSON wollen so gezeigt haben, daß die Permeabilität von Membranen, die aus gleichen Teilen Lecithin u. Kollodium bestehen, bei Belichtung größer wird. Vf. stellt demgegenüber fest, daß nach den von genannten Autoren gegebenen Daten das Gleichgewicht zwischen beiden Kammern nicht erreicht worden ist, daß also noch andere Faktoren außer der Belichtung auf die Permeabilität eingewirkt haben. Die Messungen der Leitfähigkeit in der KCl-haltigen Kammer (der höheren Konz.), die beim Belichten zugenommen, nach der Belichtung dagegen wieder abgenommen hat, geben keine Anhaltspunkte für eine stärkere Diffusion des KCl, da die Erwärmung der Lsg. durch die Bestrahlung nicht genügend berücksichtigt worden ist (die Temp. wurde auf $\pm 1^\circ$ konstant gehalten). Dazu ist zu bemerken, daß eine Erhöhung der Temp. um 2° (durch die Belichtung) schon eine Erhöhung der Leitfähigkeit um 4,6% verursachen kann. Das wären $\frac{2}{3}$ der größten Leitfähigkeitsänderung, die überhaupt beobachtet worden ist. Das angeführte Beweismaterial ist demnach nicht ausreichend, wengleich die Behauptung, daß die Permeabilität des *Lecithins* durch Belichtung zunimmt, nicht bestritten werden soll. (Science 61. 214—15. Washington, Hygien. Lab.)

ZANDER.

A₂. Elektrochemie. Thermochemie.

W. Blum, „*Elektrolyte*“ und „*Ionogene*“. Den Namen „*Elektrolyt*“ empfiehlt Vf., für leitende Lsgg. oder durch Strom zersetzbare Media vorzubehalten, was dem eigentlichen Sinn des Wortes auch entspricht. Die Substanzen, die unter Umständen elektrolyt. leiten, d. h. Ionen bilden können, mögen als „*ionogene*“ bezeichnet werden. (Trans. Amer. Elektr. Soc. 47 4 Seit. Sep. Washington, Bureau of standards.)

BIKERMAN.

P. O. Pedersen, *Über den elektrischen Funken*. II. *Experimentelle Untersuchung*

über Funkenverzögerung und Funkenbildung. (Kong. Danske Vidensk. Middelelser 6. Nr. 4. 1—25. 1924. — C. 1925. I. 1164.)

BIKERMAN.

Otto Ruff und Werner Busch, *Über die elektrolytische Gewinnung von Magnesium (aus magnesiumoxydhaltigen Schmelzen)*. Zunächst wurde die Löslichkeit von MgO in Salzschmelzen, u. zwar Chloriden, Sulfiden u. Fluoriden der Alkali- u. Erdalkalimetalle, untersucht. Nur Fluoride erwiesen sich als brauchbar u. besonders LiF u. CaF₂. KF u. NaF eignen sich nicht, weil die Abscheidungspotentiale von K u. Na im F-Elektrolyten niedriger sind als die von Mg, wie schon Verss. zeigten, bei denen Mg mit Gemischen von Fluoriden zusammengeschmolzen wurde. Um das günstigste Fluoridgemisch zu finden, wurden die Systeme LiF-CaF₂, MgF₂-CaF₂, LiF-MgF₂ u. LiF-MgF₂-CaF₂ untersucht, die sämtlich eutekt. erstarren. Die Eutektika sind folgende (Zuss. in Mol-%): 1. 79% Li, 21% CaF₂; F. 765°; 2. 73% LiF, 27% MgF₂; F. 725°; 3. 43% CaF₂, 57% MgF₂; F. 945°; 4. 56,2% LiF, 15,2% CaF₂, 28,6% MgF₂; F. 665°. Die Löslichkeit des MgO in dem ternären Eutektikum ist jedoch sehr gering (0,1—0,2%). Auch das quaternäre Eutektikum 49,2% LiF, 25,3% MgF₂, 13,4% CaF₂, 12,1% BaF₂ (F. 603—605°) löst nicht wesentlich mehr MgO. Die Elektrolyse wurde in einem Cu-Gefäß ausgeführt. Die Anoden waren C-Stäbe, die Kathode ein Fe-Stab. Die Stromdichte betrug 1000 Ampère/qdm, die Temp. 725—775°, die Spannung 6—8 Volt, die Stromausbeute 90%. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 87—113. Breslau.)

LÜDER.

Rudolf Carl, *Über die elektrolytische Fällung von Kupfer-Zink-Legierungen aus cyankalischen Lösungen*. Das Elektrolytvolumen betrug 3 l, die Elektrolysendauer 1 Stde. die Stromdichte ca. 0,4 Ampère/qdm, der Metallgehalt des Elektrolyten schwankte um 12—20 g/l, die Anode bestand aus 70% Cu u. 30% Zn. Als veränderliche Funktionen traten das Verhältnis [Zn]:[Cu] = x im Elektrolyten, das Verhältnis $Cu/(Cu + Zn) = y$ im kathod. Nd u. die kathod. Stromausbeute z auf. Als allgemeinen Ausdruck der Meßergebnisse gibt Vf. die Gleichung $y = z : (z + 0,145x)$ an. So enthält z. B. der Nd. an der Kathode bei $x = 1$ (je 10 g Zn u. Cu, 5 g Na₂SO₄, einige g KCN im Elektrolyten) u. Stromausbeute von 52,53% ($z = 0,5253$) 77,22% Cu. Die Zahl 0,145 ist das Mittel aus allen Messungen; die extremen Werte waren 0,902 u. 0,0875; die Mittel aus den Versuchsreihen schwankten zwischen 0,135 u. 0,161. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 70—84. Wien, Techn. Hochsch.)

BIKERMAN.

L. Ebert, *Zur Stärke der Halogenwasserstoffsäuren in wässriger Lösung*. (Vgl. SCHREINER, Naturwissenschaften 13. 245; C. 1925. I. 1952.) Aus gewissen Regelmäßigkeiten, die für die Löslichkeit der Ester der Halogenwasserstoffsäuren in W. gelten, u. welche im Original tabellar. zusammengestellt sind, zieht Vf. unter der Annahme, daß diese Regelmäßigkeiten auch für die Säuremoll. gelten, Schlüsse auf die Stärke der Säuren. So wird z. B. die Konstante $\lambda = p/c$ ($p =$ Dampfdruck; $c =$ Konz. im Millimol./l in gesätt. wss. Lsg.) für HCl bei 25° aus dem λ für C₂H₅Cl berechnet nach: $\lambda_{HCl} = \lambda_{C_2H_5Cl} \cdot \sqrt{V_{HCl}} / \sqrt{V_{C_2H_5Cl}}$ ($V =$ Mol.-Vol.); es ergibt sich $\lambda_{HCl} = 4,6$. Da nach LINHART (Journ. Americ. Chem. Soc. 39. 2601; C. 1918. II. 581) $p_{HCl} = 2,7 \cdot 10^{-8}$ mm, so ergibt sich für die wss. Phase $c_{HCl} = 0,59 \cdot 10^{-11}$ Mol./l. Da $c_{H^+} = c_{Cl^-} = 0,01$ u. $f_a = 0,92$, so ist $K = c_{H^+} \cdot c_{Cl^-} \cdot f_a^2 / c_{HCl}$ eine Zahl der Ordnung 10⁷, während SCHREINER (Ztschr. f. physik. Ch. 111. 419; C. 1924. II. 2387) als Höchstgrenze 10⁶ angibt. Möglicherweise ist bei den ersten Gliedern einer homologen Reihe die Löslichkeit gegenüber der höheren Glieder zu groß, da die Kleinheit der Moll. polare Assoziation mit den Wasserdipolen begünstigen wird. Solche Anomalien verkleinern den abgeleiteten Wert, so daß er vielleicht in den von SCHREINER angegebenen Bereich verschoben wird. Aus den angeführten Regelmäßigkeiten ergibt sich ein Anwachsen der Stärke der Säuren in W. in

der Reihenfolge $\text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HJ}$. (Naturwissenschaften 13. 393—94. Kopenhagen.) JOSEPHY.

Humphrey Desmond Murray, *Die Hydrolyse des Jods, mit der Jodelektrode gemessen*. Vf. bestimmt die EK. der Ketten $(\text{Pt})\text{J}_2 | \text{KJ} + \text{J}_2, n/10 \text{ KCl} | n/10 \text{ KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg u. } (\text{Pt})\text{J}_2 | \text{KJ} + \text{J}_2, n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4 | n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4, \text{Hg}_2\text{SO}_4 | \text{Hg}$ bei 25°; aus ersterer ergibt sich für das Normalpotential des $\text{J E}_{\text{oh}} = 0,6204 \text{ V.}$, aus letzterer für das Potential der Mercuro-sulfatelektrode bei Ggw. von $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$, bezogen auf die H-Elektrode der Wert 0,6829 V. Für den Verteilungskoeffizienten des J_2 zwischen CCl_4 u. wss. Lsgg. von KJ mit einem Gehalt von $n/10 \text{ KCl}$ bzw. $n/10 \text{ H}_2\text{SO}_4$ wird für einen Konz.-Bereich von 0,006—0,00004 mol/l in der wss. Schicht 84,1 bzw. 81,9 gefunden. Aus den Ergebnissen berechnen sich für die Gleichungen $K_1 = [\text{J}^-] \cdot [\text{J}'] / [\text{J}_2]$; $K_2 = [\text{J}'] \cdot [\text{J}_2] / [\text{J}_3]$; $K_3 = [\text{J}^-] \cdot [\text{OH}'] / [\text{HJO}]$ bei 25° folgende Konstanten: $K_1 = 0,97 \cdot 10^{-8}$; $K_2 = 0,001390 \pm 0,000002$; $K_3 = 3,2 \cdot 10^{-10}$. (Journ. Chem. Soc. London 127. 882—85. South Kensington, Imp. Coll. of Sci. and Techn.) KRÜGER.

Herbert S. Harned, *Der Aktivitätskoeffizient und das Ionenkonzentrationsprodukt von Wasser in Natrium- und Kaliumchloridlösungen*. Aus früheren Messungen der EKK. von Ketten ohne Berührungsfläche Fl.-Fl. (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 42. 1808; 47. 684. 689; C. 1921. I. 719; 1925. I. 2293) werden die Aktivitätskoeffizienten von W . in NaCl - u. KCl -Lsgg. berechnet u. daraus das Aktivitätskoeffizientenprodukt $\gamma_{\text{H}} \gamma_{\text{OH}} / a_{\text{H}_2\text{O}}$ ermittelt. Desgleichen ist das Ionenkonzentrationsprodukt berechnet. Die erhaltenen Werte sind graph. dargestellt. Nach der Theorie von ARRHENIUS u. BRÖNSTED nimmt die Dissoziation eines schwachen Elektrolyten nach Zugabe eines neutralen Salzes zu. Diese Dissoziationszunahme wird vom Vf. bestätigt gefunden, sie hat ein Maximum, bei weiterer Zugabe des neutralen Salzes nimmt die Dissoziation wieder ab. Wahrscheinlich gilt das für jeden schwachen Elektrolyten, bei dessen Dissoziation ein Ion mit hohem Aktivitätskoeffizienten entsteht. Bei gleicher molarer Salzkonz. bewirkt NaCl eine größere Dissoziation des W . als KCl . (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 930—40. Philadelphia [Penns.], Univ.) JOSEPHY.

G. Tammann und H. Bredemeier, *Über das elektrische Leitvermögen der Anlaufschichten*. Isotherme Anlaufschichten, verdicken sich in Abhängigkeit von der Zeit entweder nach dem parabol. Gesetz $y^2 = 2pt$ oder dem exponentiellen $t = a e^{by} - a$. Hierin bedeutet y die Dicke der Anlaufschicht, t die Zeit; Konstanten sind $2p$, a u. b . Das erste Gesetz gilt bei der Einw. von Halogenen, das zweite bei der Einw. von O u. N auf Metalle. Im ersten Falle leitet die Anlaufschicht elektrolyt. im zweiten metall. AnAgJ -, AgCl -, AgBr -, CuJ -, CuCl - u. CuBr -Anlaufschichten, die sich nach dem parabol. Gesetz verdichten, wurde die Polarisation in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 64—68. Göttingen.) LÜDER.

B. Cabrera, *Paramagnetismus der seltenen Erden*. Vf. untersucht Lsgg. von Sulfaten der seltenen Erden (dreiwertig mit 8 Krystallwasser) auf Paramagnetismus: *La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu*. Als Vergleichslsgg. wird eine solche von KMnO_4 verwendet (Methode von CURIE u. CHERSEVEAU). Die Genauigkeit der Messungen wird auf 2% geschätzt.

Elemente	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Curiesche Konstante . .	0	0,716	1,620	1,640	0,296 (?)	1,626	8,122
pro g-Atom; Fehler in %		$\pm 2,5$	$\pm 0,59$	$\pm 0,64$		$\pm 0,13$	$\pm 0,47$
Weißsche Magnetonen .	0	11,89	17,89	18,00	7,64 (?)	17,92	40,07
Abweichung von der Ganzzahligkeit in % . .		-1,1	-0,61	0		-0,44	+0,17

Elemente	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu
Curiesche Konstante . .	11,620	13,813	13,681	11,169	6,502	2,391	0
pro g-Atom; Fehler in %	±0,71	±0,68	±0,47	±0,54	±0,24	±0,44	
Weißsche Magnetonen	47,92	52,25	52,00	46,98	35,85	21,74	0
Abweichung von der Ganzzahligkeit in % . .	-0,16	+0,48	0	-0,04	-0,41	-1,20	

Die einzige deutliche Abweichung von der Ganzzahligkeit bei den Magnetonen tritt beim Sm auf, wo es sich um kleine Werte handelt. Beim Ce ist das Pentahydrat gemessen worden, bei allen anderen Elementen die Oktahydrate, das Pr- u. Ce-Salz waren vielleicht nicht ganz rein. Bei einigen Elementen (Dy, Gd?) scheint das einfache Curiesche Gesetz nicht gültig zu sein. Die alte Ansicht, daß die Familie der seltenen Erden in magnet. Hinsicht aus zwei Gruppen mit einem Minimum beim Sm zusammengesetzt sei, wird deutlich bestätigt. Trägt man die Anzahl der Magnetonen als Funktion der Ordnungszahlen auf, so erhält man zwei fast s. Kurven, die sich zwischen Sm u. Eu schneiden (vgl. St. MEYER, Physikal. Ztschr. 26. 51; C. 1925. I. 1569). Das von KOSSEL in der Fe-Ni-Co-Familie gefundene Gesetz über die Änderung des magnet. Moments mit der Valenz gilt auch bei den seltenen Erden: Pr^{IV} hat das gleiche Moment wie Ce^{III}, Ce^{IV} ist diamagnet. — Das Sichüberschneiden der beiden Gruppen der seltenen Erden ist elektron. schwer zu erklären. Es ist kein Zufall, daß die Überschneidung bei den beiden einzigen Gliedern der Familie eintritt, die zweiwertige Ionen zu bilden vermögen. Die Stoner-Main-Smithsche Modifikation der Bohrschen Atombildner könnte die Existenz von zwei distinkten Kurven erklären; die Einzelheiten der Vorstellungen sind schlecht kurz wiederzugeben. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 151—57. Madrid, Labor. de Invest. Fis.)

W. A. ROTH.

Paul Mc Corkle, *Hysteresisfreie Magnetostraktionseffekte in Eisen, Nickel und Kobalt*. Vf. untersuchte den Einfluß wechselnder elast. Zugbeanspruchung auf die Intensität der Magnetisierung von Drähten aus Fe, Ni u. Co. Die Betrachtung der Ergebnisse früherer Experimentatoren zeigt, daß die Hysteresis die Erscheinungen kompliziert u. die Reproduzierbarkeit in Frage stellt. Vf. beseitigte die Hysteresis prakt. vollständig durch passende Überlagerung eines Wechselstroms von 1500 Perioden. Die Vorrichtung für die Unters. bestand in einem Messingzylinder von 23 cm Länge mit drei konzent. Drahtwindungen, deren innerste vom magnetisierenden Gleichstrom, zweite vom Wechselstrom u. dritte von einem Gleichstrom durchflossen wurde, der zur Kompensation der Vertikalkomponente des Erdfeldes diente. Ein Ewingsches Magnetometer diente für die Messung der Intensität der Magnetisierung. Das Verf. zur Kompensation des Erdmagnetismus wird ausführlich beschrieben. Die Versuchsdrähte wurden inmitten des Solenoids aufgehängt, das Erdfeld kompensiert u. (Fe) mit 0,85 Gauß magnetisiert, hierauf mit 1 kg ziehend belastet u. das Wechselfeld von 0 auf 15 Gauß u. zurück auf 0 variiert. Nach Ablesung der Ablenkung des Magnetometers wurde stärker belastet usw. u. in derselben Weise rückwärts gemessen. Hin- u. Herweg deckten sich in der Weise prakt. Bei 0,85 Gauß war der Effekt der Fe-Dehnung bei Fe ein anfänglicher Anstieg der Magnetisierungsintensität zu einem Maximum u. hierauf ein starker Abfall mit wachsender Belastung. Bei häufiger Wiederholung flachte sich das Maximum ab um nach Ausglühen des Drahtes wieder aufzutreten. Nach Angabe des Vf. ist dabei die Elastizitätsgrenze nicht überschritten worden. Bei 1,55 Gauß wurde kein Anstieg gefunden. Vergleiche mit Hysteresis ergaben schwächeren Abfall der Magnetisierbarkeit mit wachsendem Zuge. Bei Ni u. Co wurde nur monotoner Abfall der Magnetisierungsintensität mit wachsendem Zug beobachtet. Ausschluß von Hysteresis vergrößerte den Effekt bei Ni stark, nicht aber bei Co. — Zur Prüfung der von HOUSTOUN (Philos. Magazine [6] 21. 78 [1911]) abgeleiteten Beziehung zwischen Zugspannung F , Länge L ,

Magnetisierungsintensität J u. Feldstärke H für einen Draht in einem longitudinalen Magnetfeld $(\partial L/\partial H)_F = (\partial J/\partial F)_H$ wurden Beobachtungen der Längenänderung von Drähten in einem solchen Felde angestellt. Bei Fe wurde mit wachsender Magnetisierungsintensität Längenzunahme, bei Ni Abnahme gefunden, bei Co keine Einwirkung bei den angewandten schwachen Feldern. Keine befriedigende Übereinstimmung mit der Houstounschen Beziehung. (Physical Review. [2.] 25. 541—49. Western Reserve Univ. U. S. A.)

KYROPOULOS.

A. G. Worthing, *Die wahre Temperaturskala beim Glühen und beim Schmelzpunkt des Molybdäns*. Vf. mißt die spektrale Emission des Mo von 300° absol. bis zu seinem F. für die Wellenlängen 0,655 u. 0,475 μ nach 3 Methoden: 1. Vergleich der Oberflächenhelligkeit eines Mo-Rohres zur inneren, durch seitlich angebrachte Löcher beobachteten Helligkeit, 2. Vergleich der spektralen Helligkeit von Mo u. W. durch Beobachtung eines, aus 2 Drähten dieser Metalle zusammengeschweißten Stückes u. Berechnung der Emissionswerte für Mo auf Grund der bekannten Werte für W., 3. Beobachtung der spektralen Reflexionsfähigkeit von Mo-Drahtbändern. Die nach diesen Methoden erhaltenen Werten stimmen gut miteinander überein. Für 0,655 μ sind die Emissionsfähigkeiten bei 300, 1500 u. 2800° absol. = 0,419, 0,371 u. 0,381; für 0,475 μ entsprechend 0,424, 0,390 u. 0,365. Die spektrale Reflexionsfähigkeit des Mo bei Zimmertemp. wird für sehr reine Proben zu $0,580 \pm 0,006$ u. zu $0,576 \pm 0,007$ für 0,665 μ u. 0,475 μ bestimmt. Die Temperaturskala des Mo differiert gemäß diesen Bestst. von den wahren Temp. um einen, mit der Glühtemp. variierenden Wert: bei 1000° absol. um 46°, bei 1500° absol. um 113°, bei 2000° absol. um 217° u. bei 2500° absol. um 370°. Die Best. des F. des Mo erfolgt ebenfalls mittels 3 Methoden: 1. Beobachtung der Glühelligkeit beim Schmelzen eines Mo-Drahtes u. Berechnung der Temp. mittels der obigen Beziehungen, 2. Beobachtung der Helligkeit teilweise geschmolzener Mo-Bogenelektroden an der Grenze fest-flüssig u. 3. Beobachtung der Temp. eines W-Drahtes in nächster Nähe seines mit einem Mo-Draht verschweißten Endes bei Erreichung des F. des Mo-Drahtes. Das Mittel einer großen Anzahl von Bestst. ergibt als F. $2895 \pm 10^\circ$ absol. Temp. (Journ. Franklin Inst. 199. 549—50.) FRANKENBURGER.

T. P. Gladstone Shaw, *Über die Bildungswärme des Acetaldots*. In einem besonders konstruierten Calorimeter, das genau beschrieben wird, wurde die *Bildungswärme des Acetaldots* mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt. Mittelwert: 195,7 cal. pro g oder 17222 cal. pro g-Mol. Fehlergrenze etwa 1—2%, oder 5 cal. pro g. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 195—96. Shawinigan Falls [Quebec], Canadian Electro Products Co.)

LINDENBAUM.

Nicolas de Kolossowski, *Lösungswärmen des Bariumchlorids in wässrigen Alkohollösungen*. Die Unters. bezweckte, den Einfluß des A. auf die Hydratationswärme von wasserfreien Salzen zu ermitteln. Als zu hydratisierendes Salz wurde $BaCl_2$ gewählt, das aber den Nachteil hat, bei Benetzung mit dem Lösungsm. langsam l. Klumpen zu bilden. — Die Lösungswärme Q von 1 Mol. $BaCl_2$ in 400 H_2O + 80 A. beträgt bei ca. 20° -944 ± 12 cal., die spezif. Wärme C_p der resultierenden Lsg. ist $0,979 + 0,002$ cal. Q von 1 Mol. $BaCl_2$ in 400 H_2O + 40 A.: -130 ± 3 cal. Die Q von $BaCl_2$ + 2 H_2O in denselben W.-A.-Gemischen wurden mit -7416 ± 10 cal. bzw. -6718 ± 15 cal. gemessen, so daß die Hydratationswärme, die in reinem W. nach BERTHELOT + 7465 cal. beträgt, in 9% ig. (molare %/%) A. + 6588 u. in 16,7% ig. A. + 6472 cal. gleich ist. Diese Abnahme der Hydratationswärme soll durch die Hypothese einer Verteilung des W. unter A. u. Salz erklärt werden. (Journ. de Chim. physique 22. 97—100.) BI.

N. de Kolossowski und A. Kraeff, *Lösungswärmen der Phenole in Wasser*. Q von 1 Mol. Phenol in 400 H_2O : -2760 ± 37 cal., von 1 Mol. o-Kresol in 400 H_2O : -3186 cal., von 1 Mol. Resorcin in 228 Mol. H_2O : -3636 ± 3 cal., von

1 Mol. *Hydrochinon* in 281 Mol. H₂O : -4446 ± 26 cal., von 1 Mol. *Pyrogallol* in 472 Mol. H₂O : -3911 cal. Die Werte stimmen mit den von früheren Forschern angegebenen überein, ausgenommen die *Q* von o-Kresol, die von Berthelot fälschlich zu -2100 cal. bestimmt wurde. (Journ. de Chim. physique 22. 94-96.) Bi.

Nicolas de Kolossowski, *Lösungswärmen des Glycerins*. In einem Berthelot'schen Calorimeter wurden folgende molare Lösungswärmen *Q* u. Wärmekapazitäten *C_p* gemessen: 1 Mol. *Glycerin* (99% ig.) in 141 H₂O : *Q* = + 1331 cal., bei Umrechnung auf 100% ig. *Glycerin* ergibt sich *Q* = + 1406 cal. bei ca. 20°. Für die *Q* des *Glycerins* in 200 Mol. W. folgt aus Vfs. u. älteren Messungen: + 1450 cal. - *Q* für 1 Mol. *Glycerin* + 50 Mol. CH₃OH beträgt -370 cal., für 1 C₃H₈O₃ + 43 H₂O + 43 CH₃OH ist *Q* = -407 cal., für die Auflsg. eines Mol. *Glycerin* im Gemisch aus 1 C₃H₈O₃ + 42 H₂O + 42 CH₃OH : -389 cal., für die Auflsg. eines Mol. *Glycerin* im Gemisch aus 2 C₃H₈O₃ + 41 H₂O + 41 CH₃OH : -363 cal., im Gemisch aus 200 H₂O + 128 A. : -337 cal., im Gemisch 150 H₂O + 25 A. : ± 7 cal. Da *Q* bei Auflsg. von 1 C₃H₈O₃ in 200 H₂O + 40 A. -412 cal. beträgt (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 345; C. 1913. II. 736), so ist die *Q* in diesem Gemisch (ca. 34% A. u. 66% W.) am kleinsten, wie auch die *Q* von Alkalihalogeniden in W.-A.-Mischungen (vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1913. 68; C. 1913. II. 204) - *C_p* von 1 g Gemisch aus 1 *Glycerin* + 43 W. + 43 CH₃OH : 0,76-0,775 cal., aus 1 *Glycerin* + 160 H₂O + 102 A. : 0,8068 cal., aus 1 *Glycerin* + 236 H₂O + 151 A. : 0,8139 cal. (Journ. de Chim. physique 22. 83-93.)

BIKERMAN.

Manathattai Pichu Iyer Venkatarama Iyer und **Francis Lawry Usher**, *Die Zusammensetzung der Flüssigkeits- und Dampfphase der Mischungen von Glycerin und Wasser*. Es werden die Brechungsindices der Mischungen von *Glycerin* u. W. mit 0-100% *Glycerin* bei 25° gemessen u. sodann refraktometr. die Zus. der Fl.- u. Dampfphase bei der Dest. wss. *Glycerin*lsgg. mit 75-100° *Glycerin* bestimmt. Bei weniger als 75% *Glycerin* gehen keine merklichen Mengen über, bei mehr als 98% steigt der *Glycerin*gehalt im Dampf plötzlich stark. (Journ. Chem. Soc. London 127. 841-44. Bangalore, Mysore Univ.)

KRÜGER.

A₃. Kolloidchemie. Capillarchemie.

O. Gerngroß, *Wasserbindung technischer Kolloide*. Zusammenfassender Vortrag auf der Kolloid-Gesellschaft, Innsbruck, September 1924 über: I. Wasserbindung org. Rohstoffe (Kohlen, Holz, Textilfasern, Nähr- u. Futtermittel, tier. Häute u. Knochen), II. Entwässerung techn. Kolloide (Torf, Abwasserschlamm), III. techn. Ausnutzung des Quellens u. Entquellens (Leimungsvorgang, Erzeugung „geeister“ Spiegelglasscheiben, nichtbeschlagender Scheiben, Haarhygrometer) IV. Quellung u. Entquellung bei der Veredelung von Rohstoffen (Bäckerei, Marmeladefabrikation, Tuch u. Filzfabrikation, Mercerisation, Zellstoff-, Papier-, Kunstseideerzeugung, Färberei u. speziell Gelatine-Leim u. Lederherst. (Kolloid-Ztschr. 35. 323-29. 1924.)

GERNGROSS.

N. Isgaryschew und **A. Pomeranzewa**, *Über die Geschwindigkeit der Wasserstoffionen in Gelen unter Stromwirkung*. Die Geschwindigkeit des Fortschreitens der Grenze des sauren Gebietes im Gel bei der Elektrolyse ist von der Säurekonz. an der Anode unabhängig (1- bis 2-n. H₂SO₄). Dadurch wird die von LIESEGANG (Ztschr. f. Elektrochem. 30. 449; C. 1924. II. 2824) für die „Trägheit“ der H-Ionen gegebene Erklärung widerlegt. (Ztschr. f. Elektrochem. 31. 101. Moskau.) BKM.

Ellery H. Harvey, *Die Elektrodialyse von Agar*. Agar-Agar wurde nach einer Vorreinigung mit sehr verd. Essigsäure in W. gel. u. der Elektrodialyse unterworfen. Dadurch sank der ursprünglich 3,75% betragende Aschengehalt auf 0,82%. Der aschenarme Agar ist elektronegativ. Viscositätsmessungen bei ver-

schiedenem p_H zeigten, daß die höchste Viscosität in der Nähe des Neutralpunktes liegt, künstliche Erhöhung des Aschengehaltes schwächt die Viscosität. (Amer. Journ. Pharm. 97. 66—70.) GRIMME.

Leonard Thomas Miller Gray, *Die Wirkung von Kolloiden auf die Abscheidung von Blei und Kupfer aus ihren Salzen durch Zink*. Vf. untersucht Größe u. Kohäsion der Pb- u. Cu-Aggregate, die aus verd. Lsgg. von Pb-Acetat bzw. CuSO₄ bei Ggw. von Gelatine, arab. Gummi u. Leim auf einem Zn-Streifen niedergeschlagen werden. Größe u. Brüchigkeit der Pb- bzw. Cu-Aggregate erreichen bei ca. 0,3 bzw. ca. 0,15% Gelatine ein Maximum. In Leimlsgg. liegt für Pb die geringste Kohäsion bei ca. 0,6%, die Krystallstruktur wechselt zweimal, für Cu werden die besten Ndd. bei Cu-Konz. von 0,002—0,003 mol. Leimkonz. von 0,6 bis 1,5% u. bei Ggw. von 0,6—0,8% Borsäure nach ca. 4 Tagen erhalten, längeres Stehen in der Lsg. verringert den Glanz. Bei Zusatz von arab. Gummi tritt kein Maximum auf. Der Zusammenhang der Metallkrystalle wird anscheinend durch eine dünne Kolloidhaut auf dem Zn befördert, durch eine dickere beeinträchtigt. (Journ. Chem. Soc. London 127. 776—80. London, Univ.) KRÜGER.

L. Gay, *Die Thermodynamik der Capillarwirkungen*. Überlegungen betreffend die Definition der Oberflächenspannung, die Eindeutigkeit des Begriffes „Oberfläche“ u. die Änderung, die durch die Berücksichtigung capillarer Erscheinungen die Phasenlehre erfährt. (Journ. de Chim. physique 22. 116—130. Montpellier, Fac. des sciences.) BIKERMAN.

Arthur Kenneth Goard und Eric Keightley Rideal, *Die Oberflächenspannung wäßriger Phenollösungen*. I. Gesättigte Lösungen. Die Oberflächenspannungen der beiden an der anderen Komponente gesätt. Schichten im System W.-Phenol gegen Luft werden durch Best. der Tropfengewichte nach dem Iredaleschen Verf. bei 0, 17, 30 u. 40° gemessen. Für reines Wasser wird bei 20° der Wert 73,06 dyn/cm gefunden. Die Oberflächenspannungs-Temp.-Kurven sind bei Phenol mit W. gesätt. u. bei W. mit Phenol gesätt. schwach konvex gegen die Temp.-Achse u. konvergieren zur krit. Lösungstemp.; die phenolreiche Phase hat die größere Oberflächenspannung. (Journ. Chem. Soc. London 127. 780—87. Cambridge, Labor. of Physical Chem.) KRÜGER.

W. K. Lewis und W. G. Whitman, *Grundlagen der Gasabsorption*. Vf. skizzieren die Grundlagen der Gasabsorption unter Benutzung der zugänglichen Daten u. der allgemeinen Gesetze der Rkk. zwischen zwei Phasen. Allen zu einer Gasabsorption führenden Vorgängen liegt zugrunde, daß das nicht im Gleichgewicht befindliche System Fl.-Gas Gleichgewichtsbedingungen zustrebt. Als erste charakterist. Absorptionserscheinung wird das Sättigungsgleichgewicht betrachtet, das den vom System angestrebten Endzustand darstellt. Die andere fundamentelle Erscheinung ist die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird; in vielen Fällen ist diese Geschwindigkeit wichtiger als das Gleichgewicht selbst. Diese beiden Faktoren sind nicht unabhängig voneinander; im allgemeinen ist die Geschwindigkeit um so größer, je weiter das System vom Gleichgewichtszustand entfernt ist. In Zusammenfassung ergibt sich: die Absorptionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Diffusionsgeschwindigkeit durch Oberflächenhäutchen (Films) von Gas u. Fl. an der Grenzfläche Gas-Fl. Der relative Einfluß beider Films wird hauptsächlich durch die Löslichkeit des Gases bestimmt u. erst an zweiter Stelle durch die Versuchsbedingungen. Gasbläschen erzeugen sehr dünne Flüssigkeitsfilme u. sind daher besonders für die Absorption der weniger l. Gasen geeignet. Die Absorption durch freie Flüssigkeitsoberflächen macht sich weniger bemerkbar bei SO₂, tritt dagegen bei löslicheren Gasen auf den Vordergrund. An Hand von Kurven und Tabellen werden diese Zusammenhänge erläutert. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1215—20. 1924. Cambridge, Mass.) K. WOLF.

B. T. Haslam, B. L. Hershey und R. H. Keen, *Einfluß der Gasgeschwindigkeit und Temperatur auf die Absorptionsgeschwindigkeit*. Vf. bestimmten nach der Zweifilmtheorie von LEWIS u. WHITMAN (vgl. vorst. Ref.) die beiden Absorptionskoeffizienten K_g (für Gase) u. K_L (für Fl.) von SO_2 u. NH_3 in einem Bereich von von 10–50° u. einer Gasgeschwindigkeit von 0,03–1,5 Fuß. Die Verss. wurden in der Art durchgeführt, daß jeweils bei einer konstant gehaltenen Gasgeschwindigkeit die Temp. variiert wurde. Die Abhängigkeit der Filmkoeffizienten von Gasgeschwindigkeit, Temp. u. gel. Gas wurde berechnet. Die Gasgeschwindigkeit ist ohne Einfluß auf den Flüssigkeitsfilm, während der Gasfilmkoeffizient k_g der 0,8 Potenz der Gasgeschwindigkeit proportional ist. k_g nimmt mit $T^{1/4}$ ab, der Flüssigkeitsfilmkoeffizient k_L mit T^4 zu, wo T = absol. Temp. Der Temperatureinfluß wird erklärt durch die Abhängigkeit von k_g u. k_L von dem Verhältnis s/z , wo s = D., z = Viscosität der Filmflüssigkeit. Dieses Verhältnis nimmt mit der Temp. für den Flüssigkeitsfilm zu, für den Gasfilm ab. Beide individuellen Filmkoeffizienten sind proportional $(s/z)^{1/2}$. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1224–30. 1924. Cambridge, Mass.)

K. WOLF.

W. G. Whitman und D. S. Davis, *Vergleichende Absorptionsgeschwindigkeiten für verschiedene Gase*. Vf. untersuchten die Absorption durch eine freie Flüssigkeitsoberfläche, wenn die Fl. gerührt wird. Um die Beziehungen zwischen den Absorptionsgeschwindigkeiten verschiedener Gase festzustellen, wurden O_2 , SO_2 , NH_3 u. HCl untersucht, deren Löslichkeiten in weiten Grenzen variieren. Durch Analysen wird die Absorptionsgeschwindigkeit in 4 l W., wenn hierüber ein regelmäßiger Gasstrom konstanter Zus. geleitet wurde, bestimmt. Zu diesem Zwecke wurden für HCl , NH_3 u. SO_2 4 g-Flüssigkeitsproben nach gewissen Intervallen entnommen; für O_2 betrug die Probeentnahme 250 ccm. Außerdem wurde in analoger Weise die Absorptionsgeschwindigkeit von NH_3 in 2,3-n. HCl -Lsg. untersucht. Die Absorptionsgeschwindigkeiten wurden nach LEWIS u. WHITMAN (vgl. vorst. Ref.) berechnet. — Die Vergleichsverss. zeigen die zeitliche Abnahme der Absorptionsgeschwindigkeit, ausgenommen die von HCl in W. u. NH_3 in HCl -Lsg. Kurven veranschaulichen die Meßresultate. Die miteinander verglichenen Absorptionsgeschwindigkeiten lassen sich durch die Zweifilmtheorie erklären. Unter der Annahme, daß die O_2 -Absorption durch Flüssigkeitsfilmdiffusion u. die NH_3 -Absorption in HCl -Lsg. durch Gasfilmdiffusion bedingt wird, läßt sich die Absorptionsgeschwindigkeit für SO_2 , NH_3 u. HCl bis auf 15% voraussagen. Unter den gewählten Versuchsbedingungen hat der Gasfilm eine bedeutend größere Dicke als der Flüssigkeitsfilm. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1233–37. 1924. Cambridge, Mass.)

K. WOLF.

H. G. Becker, *Der Absorptionsvorgang ziemlich löslicher Gase in Wasser*. 1. Bei bewegter Fl. Kommen eine Fl. u. ein ziemlich l. Gas miteinander in Berührung u. wird die Fl. derart gemischt, daß sie in allen Teilen die gleiche Zus. aufweist, so variiert die Lösungsgeschwindigkeit mit dem Untersättigungsgrad der Fl. Kurven für O_2 zeigen das n. Verh., bei welchem der Sättigungsgrad der Fl. mit der Zeit zunimmt; wird die Lösungsgeschwindigkeit an verschiedenen Punkten der Kurven einerseits u. der entsprechende Gasgehalt der Fl. andererseits graph. aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade. 2. Bei ruhender Fl. Vf. benutzte hierfür eine Abänderung des App. von WROBLEWSKI (Ann. der Physik 4. 268 [1878]) u. untersuchte die Absorption folgender Gase durch luftfreies W.: H_2 0,000023, N_2O 0,000141, CO_2 0,000198, NO 0,000302, NO (in $FeSO_4$) 0,000201, Cl_2 0,001870, H_2S 0,000866, CO_2 (in K_2CO_3) 0,9295, H_2S (in K_2CO_3) 0,0506, SO_2 0,0343, HCl 5,3 g/Stde./qcm. Die Verss. zeigen, daß die Absorption eines Gases durch ruhendes W. ein verwickelter Vorgang ist, der auf verschiedene Arten erfolgen

kann, entsprechend der Natur des Gases u. dessen Einfluß auf die D., Oberflächenspannung u. Viscosität des W. Gase wie CO_2 , H_2 , H_2S sättigen die Oberflächenschichten im W. sehr rasch; die so gebildeten Schichten sind von beträchtlicher Permanenz, Gase wie N_2O , NO , Cl_2 bilden keine derartigen gesätt. Oberflächenschichten u. werden demnach rascher absorbiert. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1220—24. 1924. New Jersey, N. J.) K. WOLF.

Paul G. Ledig, *Absorption von CO_2 und NH_3 aus Gasblasen*. Vf. untersuchte die Absorption von CO_2 u. NH_3 unter Anwendung des früher benutzten App. (vgl. LEDIG u. WEAVER, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 650; C. 1924. I. 2720). Es wurden 0,5—13,0-n. KOH-Lsgg. für die Absorption von CO_2 untersucht. Die Absorptionsgeschwindigkeit wurde aus den photograph. Kurven berechnet. Es zeigt sich, daß KOH-Lsgg. die CO_2 mehr als doppelt so schnell absorbieren als NaOH-Lsgg. bei niedrigen Konz., bis zu 3,5-n. Oberhalb dieser Konz. nimmt die Absorptionsgeschwindigkeit bei NaOH Lsgg. mit der Konz. ab, während sie bei KOH-Lsgg. langsam zunimmt bis ca. 9-n.; von hier ab erfolgt bei zunehmender Konz. eine äußerst rasche Zunahme der Absorptionsgeschwindigkeit. — Für die Absorption von NH_3 durch W. u. NH_4OH -Lsgg. mußte die bisherige Versuchsanordnung dahingehend abgeändert werden, daß die Gasblase durch einen Hahn in die Hg-Säule gelangt, hierauf der Hahn, ehe Absorption erfolgt, geschlossen wird u. die gesamte Druckänderung sich direkt auf die Capillare überträgt. Kurven zeigen den Einfluß zunehmender Konz. auf die Absorptionsgeschwindigkeit. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1231—33. 1924. Washington.) K. WOLF.

M. Polanyi, *Beeinflussung des osmotischen Druckes und Quellungsdruckes und Adsorption*. Vf. leitet für die Beziehung zwischen Kolloidkonz. c , seinem osmot. Druck P u. den Krystalloidkonz. C' u. C in der kolloidhaltigen u. kolloidf. Kammer die Gleichung $C' - C - \left(\frac{\partial C'}{\partial \ln c} \right)_{C=\text{konst.}} = \frac{C}{R\theta} \cdot \frac{\partial P}{\partial C}$ ab u. zeigt ihre Anwendung am Beispiel der Loeb'schen Messungen an Gelatinephosphat. (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 387—93.) KRÜGER.

Friedrich Schelte, *Über Adsorption*. Vf. zeigt die Anwendbarkeit der von Wartenberg-Wolff'schen Methode zur Best. der Oberfläche bei Schottischem Bleiglas. Bei diesem waren die Lösungserscheinungen in Na_2CO_3 -NaOH-Gemischen für Platten u. Pulver desselben Glases vollkommen übereinstimmend, zwischen zwei verschiedenen Schmelzen der gleichen chem. Zus. bestanden jedoch sowohl in der quantitativen Löslichkeit als auch in bezug auf den Einfluß der Rührgeschwindigkeit Unterschiede. Es werden die Adsorptionsisothermen von Pulver bekannter Oberfläche aus Schottischem Bleiglas u. Fensterglas für *Methylviolett*, *Äthylviolett*, *Diamantfuchsin* u. *Methylenblau* bestimmt. Die adsorbierten Farbstoffschichten sind mono- bis dimolekular. Das Adsorptionsvermögen des Fensterglases ist bedeutend größer. (Ztschr. f. physik. Ch. 114. 394—412. Münster, Physikal. Inst.) KRÜGER.

B. Anorganische Chemie.

Wyatt W. Randall, *Die Edelgase der Atmosphäre*. Schilderung der Entdeckung von Ar, Ne, He, Kr, X durch Lord RAYLEIGH u. RAMSAY. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 235—41.) GROSZFELD.

M. Centnerszwer und **C. Strenk**, *Darstellung und Eigenschaften des Schwefel-fluorürs*. II. Mitt. (I. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 2249; C. 1924. I. 145.) S_2F_2 wird dargestellt, indem Silberfluorid (das zuvor in einer Platinschale bis zum Verschwinden des Geruchs nach HF erhitzt wurde) mit S-Pulver, im Verhältnis der Gleichung $\text{Ag}_2\text{F}_2 + 3\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + \text{S}_2\text{F}_2$ (S im Überschuß) gemischt, in einem Vak.-App. (Figur im Original) erhitzt wird. Die Rk. beginnt bei der Schmelztemp.

des S, geht dann ohne Wärmezufuhr weiter, muß aber bald wieder durch Erwärmen gefördert werden. Es entwickelt sich ein farbloses Gas, das mit mitgerissenem S vermischt ist. Am Schlusse der Rk., wenn die M. anfängt fester zu verbacken, ist kräftigeres Erhitzen notwendig. — Das schwere Gas S_2F_2 bildet an der Luft Nebel u. wird durch H_2O unter Abscheidung von S u. B. von H_2SO_3 u. HF zersetzt. Das in evakuierten Gefäßen gereinigte Gas besitzt tagelang bei gewöhnlicher Temp. eine große Beständigkeit u. kann sogar über Hg aufbewahrt werden. Bei höherer Temp. tritt therm. Zers. ein. Die Rk. mit Quecksilberfluorür, Hg_2F_2 , zu S setzt erst bei hoher Temp. ein. S_2F_2 vulkanisiert *Kautschuk* ebenso wie das ihm vielfach sehr ähnliche S_2Cl_2 . — Die physiol. Wrkg. besteht in einer erheblichen Erschwerung des Atmens. Tiefes Atmen ist nach kurzer Zeit nicht mehr möglich. — Das Mol.-Gew. wurde zu 93,2 bestimmt. Das Gas wurde in einem Kondensationsapp. von STOCK (Figur im Original) mit fl. Luft kondensiert. Die schneeweiße Krystallmasse schm. nach Entfernen der fl. Luft zu einer klaren, farblosen u. nicht getrübbten Fl. zusammen. Der F. wurde bestimmt zu etwa $-105,5^\circ$, der Kp. ist annähernd $= -99^\circ$. Die Flüssigkeitsdichte bei -100° ist 1,5. Das fl. S_2F_2 ist also schwerer als W. u. leichter als S_2Cl_2 . Vermutlich enthält das aus Ag_2F_2 u. S entwickelte S_2F_2 noch andere Fluoride des S (darunter hochsiedende Fraktionen), die noch durch fraktionierte Dest. u. Kondensation zu trennen sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 914—18. Riga, Univ.) HORST.

Herman Heald Kahlenberg, *Bor und Borsuboxyd*. Eingangs bringt Vf. ausführlich Literatur u. die Methoden zur Darst. von amorphen, krystallinen, geschmolzenem Bor u. von Boriden. Alle bekannten Methoden wurden von Vf. krit. nachgeprüft. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Borax war das entstehende Bor Na-haltig, ebenso bei verschiedenen anderen Elektrolysen erhielt Vf. nur unreines Bor. Reines Bor wurde erhalten bei der Elektrolyse einer Schmelze, die 1 Mol. KCl u. 1 Mol. $K_2O \cdot 4B_2O_3$ enthielt als schwarzes Pulver. Weiterhin stellte Vf. Bor das durch Behandlung einer Schmelze von KBF_4 mit Al-Pulver her. Das so entstandene Prod. enthielt 84% B, 5,1% Al u. 10,9% O. Am besten gelang Vf. die Darst. von geschmolzenem Bor durch Red. von B_7O , sog. MOISSANS Bor mittels Al im elektr. Flammenbogen u. in der Knallgasflamme. — Die elektromotor. Kraft dieses so dargestellten Bors — als Elektrolyt wurde eine Lsg. von K-Borat benutzt, die neutral gehalten Phenolphthalein reagierte — wurde zu 0,028 V bestimmt. Ferner untersuchte Vf. die Fähigkeit dieses Bors, Metalle in ihren Verb. zu ersetzen. Untersucht wurden Lsgg. von $AuCl_3$, $PtCl_4$, $PdCl_2$, $AgNO_3$, Ag_2SO_4 , $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $CuCl_2$, $HgNO_3$, $HgCl_2$, Hg_2SO_4 , $Pb(NO_3)_2$ u. $Pb(CH_3COO)_2$. Auf Grund dieser Verss. ist das Bor in der Spannungsreihe ein wenig über dem Blei einzureihen.

Auf Grund von Verss., die elektromotor. Kraft des B_7O festzustellen, war Vf. zu dem Schluß gekommen, daß B_7O keine einheitlich definierte Verb. wäre, sondern aus einem Gemisch von metall. B u. B_3O bestehen müsse. Die Trennung von B u. B_3O gelang Vf., indem er das „ B_7O “ mit heißem $AuCl_3$ behandelte. B fällt aus $AuCl_3$ -Lsgg. das Gold aus, geht selbst als Borsäure in Lsg., während das B_3O nicht auf die $Au-Cl_3$ -Lsg. einwirkt. Durch Behandeln des ausgefallenen Goldes mit 1%ig. Na-Cyanidlg. bleibt das B_3O als braunes Pulver zurück. Analysen bestätigten, daß es sich wirklich um das gesuchte B_3O handelte. B_3O wird nicht angegriffen von h. konz. HCl u. H_2SO_4 ; ebenso nicht von h. konz. KOH. $KMnO_4$ in saurer u. alkal. Lsg. wird reduziert, das B_3O zu Borsäure oxydiert. Königswasser wirkt nur langsam ein. Dagegen wirkt HNO_3 , auch verd. sofort ein unter B. von NO u. NO_2 . (Trans. Amer. Electr. Soc. 47. 33 Seiten. Sep. Madeson, Univ. Wisconsin.) GOTTFR.

F. Zambonini und G. Carobbi, *Lanthanthallosulfate*. Vf. untersuchen das System $La_2(SO_4)_3 - Th_2SO_4 - H_2O$ bei 25° . Beim Erhitzen der erhaltenen Doppel-

sulfate erfolgt bei ca. 400° Zers., während die entsprechenden Doppelsulfate des La mit K u. des Nd mit K ohne Zers. bis zu ihrem F. erhitzt werden konnten. Die erhaltenen Bodenkörper entsprachen den Zuss. $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\frac{1}{2}\text{Ti}_2\text{SO}_4$ (I), $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Ti}_2\text{SO}_4$ (II) u. $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Ti}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III). Den größten Existenzbereich hat I, dann folgt III, während II sehr wenig beständig ist. I ist ein weißes Pulver, u. Mkr. hexagonale Tafeln, beständig in Lsgg. mit nicht weniger als 2% Ti_2SO_4 u. 0—0,17% $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$. II ist beständig in Lsgg. mit ca. 1,8% Ti_2SO_4 u. ca. 0,25% $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, u. Mkr. glänzende monokline Krystalle. III ist beständig in Lsgg. mit 1,27—0,14% Ti_2SO_4 u. 0,15—1,2% $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, u. Mkr. lange prismat. Krystalle, wahrscheinlich monoklin; das Krystallwasser wird erst bei höherer Temp. abgegeben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] I. 278—83. Neapel, Univ.) ZANDER.

G. Tammann und Otto Dahl, *Über Ag-Sn-Amalgame*. Ag-Sn-Amalgame werden bekanntlich als Zahnplombenmaterial verwendet u. durch Mischen von Ag-Sn-Feilicht mit Hg u. Abpressen des überschüssigen Hg gewonnen. Die Verss. ergaben nun folgendes: Die Amalgame der Verb. Ag_3Sn (73% Ag) sind zwar die härtesten, haben jedoch geringe Bruchfestigkeit u. große Volumenänderungen. Am besten geht man von frischem Feilicht mit 50—60% Ag aus, dessen Amalgame sich etwas ausdehnen u. so ein Festsitzen der Plombe gewährleisten. Gealtertes Feilicht nimmt weniger Hg auf als frisches, u. die erhaltenen Amalgame erleiden später eine geringe Volumenverminderung, die natürlich unerwünscht ist. — Die Aufnahme-fähigkeit von Hg durch Ag-Sn-Feilicht wurde noch genauer untersucht. Es zeigte sich, daß erhitztes Feilicht sich ebenso verhält wie gealtertes, daß die Hg-Aufnahme abhängt von der Dichte des Materials, u. zwar mit größerer Dichte (durch Erhitzen oder Altern) abnimmt. — In gleicher Weise ändert sich die Benetzbarkeit Ag-Sn-Legierungen mit Hg: Auf frischem Material breitet sich Hg schneller aus, als auf gealtertem oder erhitztem. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 16—39. Göttingen.) LÜDER.

G. Malquori, *Gemisch basischer Salze des Silbers und Kupfers*. Das System $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{-AgNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ wird bei 20° nach der Phasenregel untersucht. Oberhalb 0,78% AgNO_3 ist als Bodenkörper ein einziges, bereits bekanntes gemischtes bas. Salz vorhanden: $3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{AgNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (blauviolette, lange Prismen, die von k. W. langsam zersetzt werden). Ein weiteres Salz wird nicht gefunden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [6] I. 392—96. Rom, Univ.) W. A. ROTH.

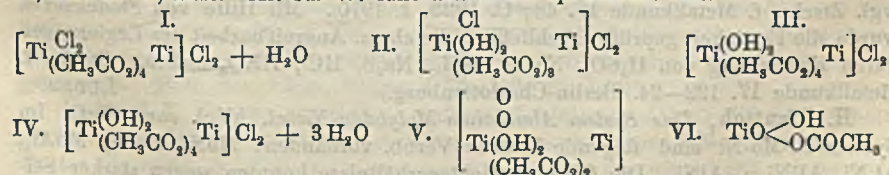
Rudolf Buer und Kurt Bode, *Über das Kupferoxyd und das Atomgewicht des Kupfers*. Da in dem fünften Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission Zweifel erhoben wurden, ob tatsächlich wohldefiniertes CuO zur Wägung gekommen sei, legen Vff. entgegen dar, wie sie ihr nachweislich chem. reines CuO dargestellt u. dann zu Cu reduziert haben. Der Nachweis, daß das CuO nicht schon partiell dissoziiert war, wird auf der Ostwaldschen Definition des Gesetzes der konstanten Proportionen aufgebaut. Die Bedenken der Kommission wären berechtigt, wenn das durch Fällung des Nitrats mit K_2CO_3 erhaltene CuO ohne weiteres zur Best. des At.-Gew. des Cu verwandt worden wäre, da ein solches CuO nach Glühen zwischen 750 u. 900° immer noch okkludierte Gase enthalten kann oder schon chem. gebundenen O_2 verloren haben kann. Um vollständige Entgasung zu erreichen, wurde das Oxyd 8 mal je $\frac{1}{2}$ Stde. auf 1050° im O_2 -Strom erhitzt. Nach jeder Glühung wird langsam auf 700° zurückgegangen u. bei dieser Temp. einige Stdn. belassen, damit der verloren gegangene O_2 möglichst vollständig wieder aufgenommen werde. Bei niederen Temp. wird der bei höheren Temp. erlittene Gewichtsverlust fast vollständig wieder rückgängig gemacht. Unterhalb 780° ist das CuO ein reiner Stoff, erst oberhalb davon beginnt die Abgabe von O_2 , u. damit die B. einer festen Lsg. von Cu_2O in Cu. — CuO , das bei 700° bis zur Gewichtskonstanz in O_2 von 1 Atm. geglüht wurde, enthält daher den gesamten seiner Oxy-

dationstufe entsprechenden Sauerstoff, ist daher nicht partiell dissoziiert. Vers. haben erbracht, daß nach einer 8-maligen Glühung bei 1000° okkludierte Gase nicht mehr in wägbare Menge zugegen sein können, denn nach der sechsten Glühung ist der Gewichtsverlust konstant 0,0008%, wahrscheinlich einer geringen Verflüchtigung des CuO entsprechend. — Das wohl vorbereitete CuO wird zur At.-Gew.-Best. im Wasserstoffstrom durch Erwärmen reduziert u. das gebildete Cu im Wasserstoffstrom bei 750° bis zur Gewichtskonstanz geglüht u. enthält kein Eisen in Betracht kommenden Mengen Wasserstoff. Vff. messen ihrem Resultat $\text{Cu} = 63,546$ einen hohen Grad von Zuverlässigkeit bei. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 852—59. Aachen, Techn. Hochschule.) HORST.

Arthur Rosenheim und Iwan Baruttschisky, *Über Wismutbrenzcatechinate*. Wismutbrenzcatechinate erhält man am besten, wenn man in die alkal. Lsg. von Brenzcatechin, die durch Einleiten von N vor Oxydation geschützt wird, unter beständigem Sieden bis zur Sättigung Wismuthydroxyd oder -carbonat einträgt. Aus den tiefgelben Lsgg. krystallisieren beim Einengen die komplexen Alkalisalze, die sich aus W. unzers. umkrystallisieren lassen. Die wss. Lsgg. sind verhältnismäßig lange haltbar u. liefern durch doppelte Umsetzung zahlreiche Metallsalze. Die Salze

leiten sich ab von einer *Wismutdibrenzcatechinsäure* der nebensteh. Formel. Es werden vorläufig folgende Verbb. beschrieben: NH_4 -Salze: $(\text{NH}_4)_2[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$, eigelbe lange Prismen. — $(\text{NH}_4)_2[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]$, hellgelbe Nadeln ohne Krystallbrenzcatechin. — *K-Salz*: $\text{K}[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]$, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, hellgelbe Krystalle. — *Na-Salz*: $\text{Na}[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2] + \text{H}_2\text{O}$, hellgelbe mikroskop. Kryställchen. — *Ba-Salz*: $\text{Ba}[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2] + 2\text{H}_2\text{O}$, schweres gelbes Krystallpulver. — *Pyridiniumsalz*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]$, durch Umsetzung mit Pyridiniumchlorid in feinen, hellgelben Krystallnadeln. — Auch mit anderen Deriv. des Brenzcatechins entstehen gut krystallisierte Bi-Salze. *Sb* u. *As* bilden ähnliche Brenzcatechinate. Während in saurer Lsg. bei Einw. von Sb-Salzen auf Brenzcatechin das bas. Antimonylbrenzcatechinat, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)\text{SbOH}$, entsteht, erhält man aus alkal. Lsgg. von Brenzcatechin mit Sb_2O_3 beständige Salze einer *Antimondibrenzcatechinsäure*, z. B. das NH_4 -Salz: $\text{NH}_4[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]$, weiße, in W. ll. Krystalle. — Dreiwertiges *As* bildet mit Brenzcatechin in wss. Lsg. die äußerst beständige *Arsendibrenzcatechinsäure*, $\text{H}[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2] + 4\text{H}_2\text{O}$, die auf Grund der meßbaren $[\text{H}^-]$ eine viel stärkere Säure vorstellt als die arsenige Säure. Über dargestellte weitere zahlreiche gut krystallisierte Salze dieser u. der obigen Säuren wollen Vff. später berichten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 891—93. Berlin N., Wissensch.-chem. Lab.) HORST.

Michele Giua und Ernesto Monath, *Über Chloroacetatverbindungen des Titans* (IV). Da die Literaturangaben über die aus Titantrichlorid u. Eg. nach BERTRAND (Bull. Soc. Chim. Paris [2] 33. 252 [1880]) entstehende Verb. unzutreffend sind, haben Vff. diese Rk. von neuem untersucht u. gefunden, daß nie das gesamte Cl des TiCl_4 eliminiert wird, sondern daß sich *Chloroacetatoverbb.* bilden, deren Konst. sich nur mittels der Wernerschen Theorie erklären läßt. In ihnen besitzt das Ti die Koordinationszahl 6. Die neuen Verbb. sind Elektrolyte, ll. in W. u. A., swl. in Ä., PAe. Mit sd. W. fällt Titansäure quantitativ aus.



Tetraacetatodichloroditan(4)chloridmonohydrat (I). Aus 4 Moll. Eg. u. 1 Mol.

TiCl₄. Nach Waschen mit Ä. u. zweimonatigem Trocknen über H₂SO₄ weißes krystallin. Pulver, hygroskop., sl. in W., Ä. Zur Analyse wird in W. gel., das Ti mit NH₄OH gefällt u. in TiO₂ übergeführt, im Filtrat das Cl bestimmt. Direkt fällt AgNO₃ weniger als $\frac{2}{3}$ des Cl. — *Triacetatodioldititan(4)chlorid* (II.). Bildet sich aus I. im Exsiccator während ca. eines Monats. Weißes Pulver. AgNO₃ fällt nur einen Teil des Cl. — *Tetraacetatodioldititan(4)chlorid* (III.). Man läßt 1 Mol. TiCl₄ in 4 Moll. Eg. eintropfen. Die erst teigige M. bildet nach 45-tägigem Trocknen über H₂SO₄ ein weißliches krystallin. Pulver. AgNO₃ fällt das gesamte Cl. — *Tetraacetatodioldititan(4)chloridtrihydrat* (IV.). Man läßt 1 Mol. TiCl₄ unter Eiskühlung in 6 Moll. Eg. eintropfen. Der gelbe Nd. wird in Ä. gel., im Vakuum verdampft u. einen Monat über H₂SO₄ getrocknet. Weißliche Krusten. AgNO₃ fällt das gesamte Cl. Wird die äth. Lsg. mit wenig W. behandelt, so bildet sich ein weißes, ebenfalls in W. l. Prod. von anderer Zus. — *Dioxodioldiacetatodititan(4)* (V. oder VI.). Aus I.—IV. im Trockenschrank bei 60° bis zur Gewichtskonstanz. Weißes krystallin. Pulver, fast unl. in W. Die Verb. war jedoch nicht ganz Cl-frei zu erhalten. — Mit H₂O₂ in verd. Essigsäure gab I. einen gelben Nd., Cl-frei, unl. in W., l. in HNO₃, mit 31,14% Ti u. 2,33% akt. O. — Die Best. der Gefrierpunktserniedrigung einiger Verb. in wss. Lsg. zeigte, daß sie von W. weitgehend zers. werden. — Mit Phenolen geben die Verb. in alkoh. Lsg. charakterist. Färbungen, mit Pyridin, Chinolin, Alkaloiden fällt Ti(OH)₄ aus. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 143. 383—93. Turin, Polytechnikum.) LINDENBAUM.

G. Tammann und Otto Dahl, *Über Pb-Zn-Sb-Legierungen*. Pb u. Zn mischen sich weder im festen noch im fl. Zustande miteinander, Pb u. Sb wohl im fl., nicht aber im festen Zustande; Zn u. Sb bilden die unzersetzt bei 566° schmelzende Verb. Zn₃Sb₂ u. die bei 505° sich zersetzende Verb. ZnSb. Eine Mischungslücke im fl. Zustande ist nicht vorhanden. Auf Grund dieser bekannten Tatsachen haben Vf. das ternäre System Pb-Zn-Sb untersucht. Es zerfällt zunächst in die Teilsysteme Pb-Zn-Zn₃Sb₂ u. Pb-Sb-Zn₃Sb₂. Der quasibinäre Schnitt Pb-Zn₃Sb₂ weist eine eutekt. Erstarrungskurve auf. Das Eutektikum liegt bei 2% Pb. Das System Pb-Zn-Zn₃Sb₂ wird im fl. Zustande von einer ausgedehnten Mischungslücke (Zerfall in 2 Schichten) bedeckt, die bis nahe an den Schnitt Pb-Zn₃Sb₂ heranreicht. Im System Pb-Sb-Zn₃Sb₂ existiert ein ternäres Eutektikum von der Zus. 87,1% Pb, 12,5% Sb, 0,4% Zn, F. 244,5°. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 1—15. Güttingen.) LÜDER.

H. Pfautsch, *Das System Molybdän-Nickel-Zinn*. Mo u. Ni bilden die Verb. MoNi, Ni u. Sn die Verb. Ni₄Sn u. Ni₃Sn₂. Im ternären System Mo-Ni-Sn wurden die Gleichgewichtsverhältnisse mit Hilfe der Guertlerschen Klärkreuzmethode festgestellt. Durch Erschmelzen zweier Klärkreuze wurde MoNi als die beständigste Verb. festgestellt, so daß das Gesamtdreieck in folgende Gebiete ternärer Gleichgewichte zerfällt: Mo-MoNi-Sn, MnNi-Sn-Ni₃Sn₂, MoNi-Ni₃Sn₂-Ni₄Sn u. MoNi-Ni₄Sn-Sn. Durch eine Reihe von Schmelzen wurde auch ermittelt, welche Mengen von Mo u. Sn das Ni unter Mischkrystallbildung aufnehmen kann. — Die erschmolzenen Legierungen wurden auf ihre Brinellhärte geprüft, wobei sich zeigte, daß Sn den Mo-haltigen Ni-Mischkrystallen eine größere Härte geben kann als Si (vgl. Ztschr. f. Metallkunde 17. 48; C. 1925. I. 1970). Mit Hilfe von Stauchverss. wurde die Festigkeit geprüft u. schließlich die chem. Angreifbarkeit der Legierungen durch Einwirkung von H₂SO₄, NaOH, NH₃, Na₂S, HCl, HNO₃ unters. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 122—24. Berlin-Charlottenburg.) LÜDER.

H. Pfautsch, *Das System Aluminium-Molybdän-Nickel*. (Vgl. vorst. Ref.) Im System Al-Mo-Ni sind folgende binären Verb. vorhanden: MoNi, MoAl₃, MoAl₄, Al₃Ni, Al₂Ni u. AlNi. Die Gleichgewichtsverhältnisse konnten wegen starker Seigerungen nicht genau ermittelt werden. Das Ni erleidet einen sogenannten Ecken-

schnitt, u. es wurde die Mischkrystallgrenze des Ni genau festgelegt, ebenso die Grenzen der sich vom Ni ins Innere des ternären Systems erstreckenden 3 binären Gebiete. — Die Härtemessung nach BRINELL ergab eine fast dreifache Steigerung der Härtezahl des Mo-Ni-Mischkrystalls durch Zusatz von Al. Die Stauchverss. zeigten hohe Festigkeiten. Auch die chem. Angreifbarkeit wurde unters., indem die Reguli mit H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , NaOH, NH_3 u. Na_2S behandelt wurden. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 125—27. Berlin-Charlottenburg.) LUDER.

D. Organische Chemie.

A. Lapworth, *Die Induktion abwechselnder Polaritäten, vor allem mit Bezug auf die Ausdehnung und die Stärke der Fortpflanzung*. Die Ausdehnung induzierter abwechselnder Polaritäten wechselt stark. Vf. ist der Meinung, daß ein gewöhnliches C-Atom beträchtlichen Widerstand bietet, u. daß polarisierte konjugierte Systeme selten, wenn je, mehr als ein solches Atom enthalten. Doch ist ein Beispiel bekannt, wo eine Induktion abwechselnder Polaritäten durch sieben gesätt. C-Atome angenommen wird. Meistens aber findet scheinbare Fortpflanzung durch mehr als ein gesätt. C-Atom auf verschiedenen Linien statt. (Chemistry and Ind. 44. 397—98.) GOTTSCHALDT.

J. B. Menke, *Nitrierung mit Nitraten*. II. (I. vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 141; C. 1925. I. 2066.) Die l. c. beschriebene Nitrierungsmethode läßt sich durch Eg. in ihrer Heftigkeit mäßigen. Die anorgan. Nitrate, welche mit Essigsäureanhydrid reagieren, liefern auch mit Eg. allein ein brauchbares, allerdings bedeutend schwächeres, Nitriermittel, dessen Wrkg. wahrscheinlich auf der B. von Acetylorthosalpetersäure beruht. Auch bei dem neuen Verf., dessen Anwendbarkeit nur gering ist, scheint starke Verschiebung nach einem Isomeren stattzufinden. Aus Phenol, Eg. u. $Cu(NO_3)_2$ wurde reines *o*-Nitrophenol, F. 44—45°, erhalten. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 269—70. Groningen.) GOTTSCHALDT.

W. Mund und W. Koch, *Über chemische Veränderung einiger gasförmiger Kohlenwasserstoffe unter der Einwirkung radioaktiver Strahlen*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Belgique 33. 258; C. 1925. I. 1229.) Gereinigte Emanation wird mit dem zu untersuchenden gasförmigen KW-stoff gemischt u. die Wrkg. beobachtet. Beschreibung u. Handhabung des App. im Original. 1. Methan wird sehr sorgfältig gereinigt u. mit ca. 100 Millicurie Em gemischt. Der Gasdruck des CH_4 nimmt im Verlauf von 3 Tagen allmählich etwas ab, was auf eine Rk. schließen läßt, durch die die Anzahl der Molekeln verringert worden ist. — Äthan gibt genau so mit 40 Millicurie Em behandelt, bei gewöhnlicher Temp. nur schwache Druckabnahme, beim Abkühlen mit fl. Luft etwas stärker. An der Gefäßwand scheiden sich Tröpfchen ab. Es wird angenommen, daß das Äthan zunächst in H_2 u. Äthylen zersetzt wird u. letzteres sich in einen höheren KW-stoff verwandelt, der in Tropfen auftritt. Für jedes Mol. zersetztes C_2H_6 entsteht 1 Mol. H_2 , daher nur geringe Druckabnahme. — Äthylen zeigt beim Mischen mit Em allmähliche Volumabnahme, beim Abkühlen des Gemisches mit fl. Luft Volumänderung im entgegengesetzten Sinn. Auch diesmal erscheinen Tröpfchen an der Gefäßwand. — Bei gewöhnlicher Temp. ergibt Acetylen Volumzunahme, beim Abkühlen Abnahme. Der App. ist von Anfang an mit einem feinen Nebel erfüllt u. zeigt Abscheidung eines gelben amorphen Pulvers, wahrscheinlich ein KW-stoff, dessen Bruttoformel der des Acetylens nahe steht. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 119—26. Löwen.) LASCH.

Herbert P. Foran, *Darstellung halogensubstituierter Äther*. Vf. hat bessere Darstellungsmethoden für einige einfache halogensubstituierte Äther ausgearbeitet, die für die organ. Synthese von Interesse sind u. nach den alten Verf. nur mangelhaft erhalten werden. — Chlormethyläthyläther, $Cl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. 100 cem absol.

A. werden mit durch CaCl_2 getrocknetem CH_2O -Gas gesätt., mit mehr A. auf 200 ccm verd. u. trockenes HCl -Gas in erst lebhaftem, später langsamerem Strom bis zur Sättigung eingeleitet, so daß die Temp. 65° nicht überschreitet. Das sich am Boden des Gefäßes ansammelnde Prod. wird durch einen Tubus abgelassen. Kp. $79,6^\circ$. Ausbeute 42—44%. — β -Bromdiäthyläther, $\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Zu einer Lsg. von 18 g Na in 45 ccm absol. A. gibt man 60 ccm Äthylenbromid, kocht 20 Min. unter Rückfluß, filtriert vom NaBr u. fraktioniert. Kp. 128° . Ausbeute ca. 43%. Nebenher bildet sich Glykoldiäthyläther, Kp. $123,5^\circ$ (entsprechend ca. 10% Äthylenbromid). Die Menge des angewandten Äthylenbromids soll 80% der berechneten nicht überschreiten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 173—74.) LB.

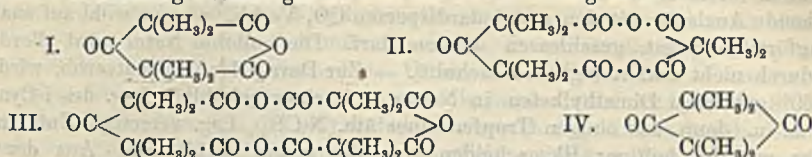
Raymond Delaby und Jean-Marc Dumoulin, *Isomerisation der Vinylalkylcarbinole* $\text{CH}_2 : \text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{R}$ zu Äthylalkylketonen $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$. Es wurde versucht, die Vinylalkylcarbinole (vgl. DELABY, C. r. d. l'Acad. des sciences 175. 967; C. 1923. III. 114) zu den entsprechenden Ketonen zu oxydieren, jedoch gelang dies weder mit Luft oder O u. Ag-Asbest als Katalysator noch mit den üblichen Oxydationsmitteln. Daraufhin wurde zur katalyt. Dehydrierung über reduziertem Cu oder Ni übergegangen. Nach SABATIER u. SENDERENS (Ann. Chim. et Phys. [8] 4. 463 [1905]) wird Allylalkohol dabei zum größten Teil zu Propionaldehyd isomerisiert. Vf. haben festgestellt, daß diese Rk. auch beim Arbeiten im Vakuum von 14 mm bei 280—285° mit Cu als Katalysator eintritt. [Propionaldehyd wird von in kleiner Menge gebildetem Acrolein mit NaHSO_3 getrennt; Acrolein addiert 2 Moll. NaHSO_3 u. wird aus dieser Verb. mit Soda nicht wieder abgeschieden.] Vinyläthylcarbinol, $\text{CH}_2 : \text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, wird bei 250—275° u. 15 mm über Cu nicht verändert, über Ni dagegen teilweise zu Diäthylketon isomerisiert. Da demnach die Anwendung eines Vakuums die Isomerisation nicht verhindert, ist es vorteilhafter, unter Atm.-Druck zu arbeiten. Die Resultate gibt die folgende Tabelle wieder.

Alkohol	Katalysator	Temp.	Keton	Ausbeute %	Umgelagerter Alkohol %
Vinyläthylcarbinol Kp. 114—116°	Cu	296°	Diäthylketon Kp. 99—103°	51	63
do.	Ni	210°	do.	73	79
Vinylpropylcarbinol Kp. 133—134°	Cu	300°	Äthylpropylketon Kp. 123—126°	57	64
Vinylbutylcarbinol Kp. 152,5—154°	Cu	320—325°	Äthylbutylketon Kp. 146—149°	52	66

Die Verwendung von Ni ist danach der von Cu vorzuziehen. Bemerkenswert ist, daß die Unterschiede zwischen den Kpp. der Carbinole u. isomeren Ketone mit wachsender C-Zahl geringer werden. Die Methode bietet präparative Vorteile für die Darst. der Ketone $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$ mit $\text{R} \leq \text{C}_6\text{H}_{11}$. Darüber hinaus werden die Carbinole mit zu geringen Ausbeuten erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1277—79.) LINDENBAUM.

H. Staudinger, *Ketene*. 50. Mitt. *Über Additions- und Polymerisationsreaktionen des Dimethylketens*. (49. vgl. STAUDINGER u. MEYER, *Helv. chim. Acta* 7. 19; C. 1924. I. 1779.) Gleichzeitig 6. Mitt. *über hochpolymere Verbindungen*. (5. vgl. *Helv. chim. Acta* 8. 67; C. 1925. I. 1585.) 1. *Über neue Verbindungen des Dimethylketens mit Kohlendioxyd*. (Bearbeitet von Fr. Felix und H. Harder.) Äth. Lsgg. von Dimethylketen liefern in Ggw. von Trimethylamin als Katalysator mit Kohlendioxyd 3 Verbb., zusammengesetzt aus 2 Keten + 1 CO_2 , 3 Keten + 2 CO_2 , 4 Keten + 3 CO_2 . Die erste ist Tetramethylacetondicarbonsäureanhydrid (I), das auch aus Dimethylmalonsäureanhydrid dargestellt werden kann, die zweite (II.) ein gemischtes

Anhydrid aus der I. entsprechenden Säure u. Dimethylmalonsäure; der dritten wird mit Vorbehalt Formel III. gegeben. I. verhält sich gegenüber Reagenzien in zweifacher Weise: entweder es spaltet an dem Ketoncarbonyl auf u. liefert Dimethylmalonsäure u. i-Buttersäure bezw. deren Derivv., oder es zerfällt in CO_2 u. IV. bezw. dessen Derivv. II. gibt dieselben Spaltprodd. wie I, aber auffallenderweise scheint der Zehring beständiger zu sein als der Sechsering in I.



Die Darst. des *Dimethylketens* wurde wesentlich verbessert. Man läßt ein Gemisch von Dimethylmalonsäure mit der vierfachen Menge Acetanhydrid bis zur Lsg. stehen (1—2 Tage) u. dest. im Vakuum bei 40—50° das Acetanhydrid langsam (2—3 Tage) ab. Das zurückbleibende Dimethylmalonsäureanhydrid wird im Vakuum bei ca. 100° in CO_2 u. Dimethylketen zerlegt. Ausbeute ca. 90%. — Das so erhaltene *Dimethylmalonsäureanhydrid*, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_3$, ist sehr rein, unl., gelatiniert mit Bzl. leichter als das frühere, ist aber gegen W. viel empfindlicher. Bei 100° im Rohr liefert es fast quantitativ *Tetramethyl-cyclo-butandion* (IV.), F. 113—114° (vgl. WEDEKIND u. WEISSWANGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1631 [1906]). Setzt man ca. 1% $\text{N(CH}_3)_3$ zu u. erhitzt auf 70—80°, so entsteht mit ca. 90% Ausbeute I. (beste Darst. dieser Verb.). Geht man bei dem gleichen Vers. bis auf 140—160°, so bildet sich ein Gemisch von IV. u. I. Im Autoklaven unter einem CO_2 -Druck von 25—40 Atm. bei 40—50° erhält man ebenfalls nur I. — Zur Anlagerung von CO_2 an Dimethylketen wird in eine konz. äth. Lsg. desselben bei —80° CO_2 eingeleitet u. einige Tropfen äth. $\text{N(CH}_3)_3$ -Lsg. zugesetzt. Nach 4 Stdn. werden Ä. u. $\text{N(CH}_3)_3$ im Vakuum entfernt u. der Rückstand mit Chlf. behandelt. Ungel. bleibt wenig III., auf Zusatz von PAe. bis zur Trübung fällt II. aus, aus dem Filtrat gewinnt man I. — *Tetramethylacetondicarbonsäureanhydrid*, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ (I.). Krystalle aus PAe., F. 78°, sll. Dest. in kleinen Mengen im Vakuum unzers., zerfällt bei höherer Temp. in CO_2 u. Dimethylketen. W., schneller Alkalien, auch Soda, bewirken Spaltung in Dimethylmalonsäure u. i-Buttersäure. Sd. alkoh. HCl liefert IV. Leitet man aber in die Bzl.-Lsg. HCl-Gas ein u. gibt dann Anilin zu, so erhält man Dimethylmalonanilidsäure, F. 131—132°, u. i-Buttersäureanilid, auch wenn man nur die berechneten Mengen der Reagenzien anwendet. Mit Anilin allein entstehen Dimethylmalonsäuredianilid, F. 205°, u. i-Buttersäureanilid. Phenylhydrazin liefert das Diphenylhydrazon von IV., F. 206—207° (vgl. WEDEKIND u. WEISSWANGE, l. c.). Von Br wird mehr als 1 Mol. addiert, dabei bildet sich Dimethylmalonylbromid. — *Gemischtes Anhydrid aus Tetramethylacetondicarbonsäure u. Dimethylmalonsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7$ (II.). Rhomboeder aus Chlf.-PAe., F. 132° (Zers.), ll. in Chlf., wl. in Ä., fast unl. in PAe. Zers. sich bei starkem Erhitzen in CO_2 u. Dimethylketen. Bei vorsichtigem Erhitzen auf 120—130° entstehen hauptsächlich I., ferner etwas IV. u. Dimethylketen. Wird von W. u. Soda langsam, von alkoh. KOH rasch gespalten, von Anilin weniger lebhaft angegriffen wie I. — *Verb.* $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$ (III.?). F. 150°, wl., zerfällt beim Erhitzen in CO_2 u. Dimethylketen.

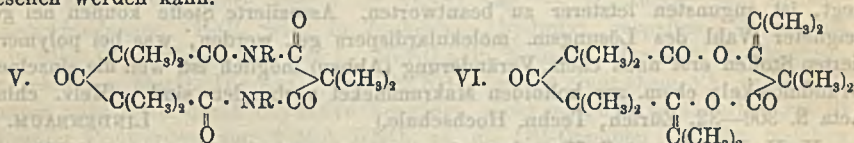
2. *Hochmolekulare Anlagerungsprodukte des Dimethylketens an i-Cyanat und Schwefelkohlenstoff.* (Bearbeitet von Fr. Felix u. E. Geiger.) Dimethylketen verbindet sich — analog wie mit CO_2 (vorst. Abschnitt). — auch mit anderen Substanzen mit Zwillingsdoppelbindung: *i-Cyanaten*, CS_2 u. COS . Mit ersteren werden Verb. von verschiedenartiger Zus. erhalten. Keine Additionsprodd. liefern Senföl, Methyl- u. p-Methoxyphenyl-i-cyanat. In allen Fällen ist die Ggw. von $\text{N(CH}_3)_3$

erforderlich. Die Prodd. sind im Gegensatz zu den mit CO_2 erhaltenen amorph u. geben kolloide Lsgg. Den Mol.-Gew.-Bestst. nach liegen 5- bis 10-fach polymere Substanzen vor. Sie müssen in H- oder N-Atm. hergestellt werden, da sich CO_2 an der Rk. beteiligt, indem 1 Mol. des jeweiligen Komponenten durch CO_2 ersetzt wird. Die i-Cyanatverb. zerfallen beim Erhitzen in die Komponenten u. zeigen auch in ihrem chem. Verh., besonders hinsichtlich des Zerfalles durch Alkali, weitgehende Analogie mit den molekulardispersen CO_2 -Verb., woraus wohl auf analoge ringförmige Konst. geschlossen werden darf. Die kolloide Natur wird allerdings dadurch nicht erklärt (vgl. 4. Abschnitt). — Zur Darst. der i-Cyanatverb. wird auf -80° gekühltes Dimethylketen in N-Atm. mit einer gekühlten Lsg. des i-Cyanats in Ä. u. dann mit einigen Tropfen einer äth. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -Lsg. versetzt. Unter mehr oder weniger heftiger Rk. scheiden sich die neuen Verb. aus. Aus der äth. Mutterlauge wird außer unverbrauchtem i-Cyanat eine dickfl. M. von hochpolymere Dimethylketen (vgl. 3. Abschnitt) zurückgewonnen. In ganz verd. Lsg. tritt fast nur Polymerisation der Komponenten ein.

Verb. aus 1 Mol. Dimethylketen + 4 Mol. Phenyl-i-cyanat, $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_4$. Der in Aceton oder Chlf. unl. Anteil des Rk.-Prod. wird mit Aceton, Bzl., Ä. u. A. ausgekocht. Weißes Pulver, zers. sich bei ca. 225° . — *Verb. aus 2 Mol. Dimethylketen + 3 Mol. Phenyl-i-cyanat, $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_3$.* Weißes Pulver aus Aceton + A., zers. sich bei 210° , ll. in Aceton, Chlf., wl. in Bzl., Toluol, Essigester, unl. in A., Ä., PAe. Die Lsgg. sind dünn viscos. Mol.-Gew. in sd. Chlf. 2630, 2750. Bei der Einw. von $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ -Lsg. auf die in Bzl. gel. Substanz werden Dimethylmalonanilidsäure, Phenylurethan u. i-Buttersäureanilid erhalten. — *Verb. aus 2 Mol. Dimethylketen + 2 Mol. Phenyl-i-cyanat + 1 Mol. CO_2 , $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{N}_2$.* Entsteht in Ggw. von CO_2 . Aus Chlf. + PAe., amorph, hochmolekular, zers. sich schon mit h. Bzl. — *Verb. aus 3 Mol. Dimethylketen + 2 Mol. α -Naphthyl-i-cyanat, $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{N}_2$.* Weißes Pulver aus Bzl. + A. oder Ä., zers. sich bei ca. 250° nach Sinterung bei 215° , ll. in Bzl., Toluol, zl. in Chlf., wl. in Aceton, Essigester, unl. in A., Ä., PAe. Die verd. Lsgg. sind schwach, die konz. ziemlich dick viscos u. hinterlassen celluloidähnliche Häute. Mol.-Gew. in sd. Chlf. 2400, 2480, in k. Bzl. 4636. Die Verseifung liefert CO_2 , i-Buttersäure, α -Naphthylurethan u. Dimethylmalonsäure- α -naphthylamid, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, Tafeln aus verd. A., F. $160-161^\circ$. — *Verb. aus 3 Mol. Dimethylketen + 2 Mol. p-Nitrophenyl-i-cyanat, $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_4$.* Rk. hier sehr heftig. Gelblich-grünliches amorphes Pulver aus Aceton + A., zers. sich bei ca. 155° , nach Sintern bei 145° , ll. in Aceton, Chlf., wl. in Ä., Bzl., unl. in A., PAe. Mol.-Gew. in sd. Chlf. 2520. Die Verseifung liefert CO_2 , i-Buttersäure, p-Nitrophenylurethan u. Dimethylmalonsäure-p-nitranilid, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$, gelbliche Nadelchen aus A., F. 156° (Zers.). — *Verb. aus 5 Mol. Dimethylketen + 2 Mol. CS_2 , $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{O}_5\text{S}_4$.* Zur Darst. wird das Keten in CS_2 gel., sonst wie beschrieben. Das Prod. wird aus der tieforangefarbenen, dickviscosen Lsg. mit PAe. oder A. gefällt. Orangerotes Pulver, zers. sich bei 160° , aber nicht glatt in die Komponenten, l. in Bzl., Toluol, CS_2 , Chlf., Aceton (stark viscos), wl. in Ä., unl. in A., PAe. Mol.-Gew. in k. Bzl. 6960. — *Verb. aus 4 Mol. Dimethylketen, 2 Mol. CS_2 u. 1 Mol. CO_2 , $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_4$.* Aus Chlf. + Ä., der vorigen Verb. sehr ähnlich. Keine Kp.-Erhöhung in Chlf. — *Verb. aus 5 Mol. Dimethylketen + 2 Mol. COS, $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}_2$.* Rk. heftig, kann durch Lösungsm. gemildert werden. Weißliches Pulver aus Aceton + A., zers. sich kompliziert bei ca. 110° nach Sintern bei ca. 90° , ll. in Bzl., Aceton, Chlf., wl. in Ä., unl. in A., PAe. Mol.-Gew. in k. Bzl. zwischen 4600 u. 4900. Die Verseifung liefert Dimethylmalonsäure, eine S-haltige Säure u. S-haltige neutrale Prodd. Mit Anilin entstehen H_2S u. Dimethylmalonsäuredianilid.

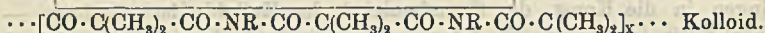
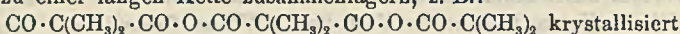
3. Hochmolekulare Polymerisationsprodukte des Dimethylketens. (Bearbeitet von Fr. Felix, P. Meyer u. H. Harder.) Unter der Wrkg. von $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ geht Di-

methylketen in verschiedene *Polydimethylketene* über, die je nach den Arbeitsbedingungen in Aussehen, Löslichkeit, Zers.-Punkt u. Reaktionsfähigkeit voneinander abweichen. Die leichter l. u. tiefer schm. Prodd. sind reaktionsfähiger, was zweifellos mit dem Polymerisationsgrad zusammenhängt; andererseits lassen sich die Prodd. mit höheren Zers.-Punkten weit leichter u. glatter entpolymerisieren als die tiefer schm. Beide Erscheinungen erinnern an die Polyoxymethylene (vgl. Helv. chim. Acta 8, 41; C. 1925. I. 1582) u. Polydiphenylketenoxyde. Trotzdem kommt eine den Polyoxymethylenen analoge kettenförmige Konst.-Formel für die Polydimethylketene nicht in Frage, da sie dem Verh. dieser Verb. nicht gerecht wird. Dieselben sind ungesätt., liefern bei der Ozonisation nur wenig Aceton u. bei der hydrolyt. Spaltung dieselben Spaltstücke wie die i-Cyanatadditionsprodd. (vgl. 2. Abschnitt), denen sie auch hinsichtlich der Bildungsweise an die Seite gestellt werden können. Wenn z. B. einer Verb. aus 3 Moll. Ketene u. 2 Moll. i-Cyanat Formel V. zukommt, so wäre eine aus 5 Moll. Ketene bestehende Verb. nach VI. zu formulieren. Ein weiteres Eindringen in die Konst. der Grundmolekel des Kolloids ist schwierig. — Vom einfachen Ketene aus konnte ein 4-fach polymeres Prod. dargestellt werden, das als Übergang von den kristallisierten dimeren zu den kolloiden polymeren Prodd. angesehen werden kann.



Über die Darst. des *Tetramethyl-cyclo-butandions* vgl. 1. Abschnitt. — *Polydimethylketene*, $[\text{C}_4\text{H}_8\text{O}]_x$. Das Dimethylketen muß durch Vakuumdest. im H-Strom von CO_2 völlig befreit werden. 1. In Dimethylketen werden bei -80° mittels H Spuren von $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ geleitet. Unter heftiger Rk. bildet sich eine harte, glasartige M., etwas l. in h. Chlf., sonst swl. oder unl. Zers. sich bei $180-190^\circ$. Polymerisation in konz. PAe.-Lsg. liefert völlig unl. Prodd. vom Zers.-Punkt über 200° . — 2. Bei -20° erhält man ein in Ä. etwas leichter l. Prod. vom Zers.-Punkt 180° . — 3. Aus 20% ig. PAe.-Lsg. resultiert nach dem Umfällen aus Ä. + CH_3OH ein weißes Pulver, ll. in Ä. u. Chlf., zl. in Bzl., PAe., wl. in CH_3OH . Zers. sich zwischen 110 u. 150° . — 4. In Ä. tritt die Polymerisation langsamer ein. Eine 20% ig. Lsg. wird allmählich dickviscos, nach ca. 2 Stdn. ist die Rk. beendet. Ll. in Ä., Chlf., Bzl., zl. in PAe., wl. in CH_3OH . Schm. zwischen 140 u. 160° (Zers.) nach Sintern bei 100° . — 5. In der Absicht, die Keteniumverb. von WEDEKIND u. MILLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 1269 [1909]) zu erhalten, wurde Dimethylketen mit H in überschüssiges $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ bei -80° geleitet. Es bildete sich jedoch nur ein polymeres Prod., ll. in Chlf., nur teilweise l. in Ä., Zers. bei 170 bis 190° . — 6. Mittels cyclo-Pentadien bei -80° bildet sich meist das cyclo-Butanon-deriv. (vgl. 49. Mitt.), doch wurde in einigen Fällen ein Polydimethylketen als celluloidartige, ganz unl., sich über 200° zers. M. erhalten. — Die Mol.-Geww. dieser Prodd. schwanken zwischen 2000 u. 5000 . Beim Erhitzen der tiefer schm. Prodd. bilden sich außer Dimethylketen hochsd. Öle. Br wird teils addiert ($\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Mol.) teils substituiert. Mit Anilin entsteht i-Buttersäureanilid. Konz. HNO_3 u. HCl liefern Dimethylmalonsäure u. i-Buttersäure, wobei die ll. Prodd. viel leichter als die wl. angegriffen werden. Diese Säuren erhält man auch mit alkoh. NaOH , außerdem Tetramethylaceton u. eine bei $120-121^\circ$ schm. unbekannte Säure. Mit Ozon in Chlf. bildet sich Acetonperoxyd. Hydrierung unter Druck bei 200° ergibt ölige Prodd. — *Polyketen*, $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}]_x$. Eine Lsg. von Ketene in Aceton scheidet bei -80° in 1-2 Tagen einen gallertigen Nd. ab. Nach Auskochen mit Ä. weißes Pulver, F. ca. 53° (Zers.), ganz unl.

4. Über die Konstitution der hochpolymeren Additions- u. Polymerisationsprodukte des Dimethylketens. Vf. erörtert die Frage, weshalb die CO_2 -Additionsprodd. des Dimethylketens krystallisiert sind u. sich molekulardispers lösen, die anderen Additionsprodd. u. die Polydimethylketene dagegen Kolloide sind. Dabei ist zu beachten, daß letztere nicht lyophobe, sondern lyophile Kolloide sind, da sie sich gerade in den Lösungsm. lösen, in denen sie sich als niedermolekulare Verb. molekulardispers lösen müßten. Hierhin gehören auch Dimethylmalonsäure- u. Adipinsäureanhydrid, ferner die Polyglykoxide, -salicylide u. -ketenoxyde. Ihrem chem. Verb. nach besitzen alle diese Verb. eine ringförmige Grundmolekel, u. die Annahme liegt nahe, daß bei den niedermolekularen, krystallin. Verb. sich der Ring schließt, dagegen bei den polymeren Verb. — vielleicht infolge von Spannungsverhältnissen — kein Ringschluß zustande kommt u. sich die einzelnen Grundmolekeln zu einer langen Kette zusammenlagern, z. B.:



Auf ähnlich einfache Grundmolekeln lassen sich auch die Polysaccharide u. Eiweißkörper zurückführen. Die Frage, ob Assoziation oder Polymerisation vorliegt, ist zugunsten letzterer zu beantworten. Assoziierte Stoffe können bei geeigneter Wahl des Lösungsm. molekulardispers gel. werden, was bei polymerisierten Stoffen erst nach chem. Veränderung (Abbau) möglich ist, weil die einzelnen Grundmolekeln chem. zur kolloiden Makromolekel verbunden sind. (Helv. chim. Acta 8. 306—32. Zürich, Techn. Hochschule.) LINDENBAUM.

K. H. Bauer und G. Kutscher, *Oxydation ungesättigter Fettsäuren mit Wasserstoffsperoxyd und Benzopersäure*. Nach heutiger Anschauung entstehen bei der Autoxydation ungesätt. Fettsäuren primär Peroxyde. Es erschien deshalb interessant, das Verh. solcher Säuren gegen artfremde Peroxyde zu untersuchen. Die für die Verss. der Vf. benutzte *Linolensäure* war hergestellt durch Entbromung von Hexabromstearinsäure mittels Zn-Staub u. A. Als Katalysator diente gepulvertes Mn- oder Co-Resinat. Die in Aceton gel. Säure wurde unter Rühren mit Perhydrol versetzt. Nach je 7 Stdn. wurden Proben entnommen. Primär entsteht ein *gelbes Oxydationsprod.* (I), ll. in A., l. in Ä., Chlf. u. Bzl., unl. in PAe. Aus der Mol.-Gew.-Best. (Bzl.) ergibt sich im Verein mit den Verbrennungszahlen die Formel $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{12} = 2x \text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6$, Jodz. 91,5. Die Substanz ist eine zweibasische Säure u. gibt Peroxydrk. Durch 12-std. Erhitzen mit viel W. geht sie über in eine *rote Oxyssäure*, $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{10} = 2x \text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_5$. Ll. in A. u. Eg., l. in Ä. u. Chlf., swl. in Bzl., unl. in PAe. Jodz. 55,9; keine Peroxydrk. — Die Oxydation mit Benzopersäure in Chlf. lieferte ein Prod., ähnlich I, aber mit der Jodz. 3,3. — Oxydation des Linolensäureäthylesters mit Benzopersäure liefert ein dünnfl., rotbraunes Öl, ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsm., wl. in PAe., schwache Peroxydrk. Formel wahrscheinlich $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{O}_6$. Jodz. 28,5.

Auf freie Ölsäure (Linolensäurefrei) sowie auf ihren Äthylester ist Perhydrol ohne Einw. Mit Benzopersäure in Chlf. oxydiert, lieferte Ölsäure ein rotbraunes, dünnfl. Öl ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$)₂. Jodz. 3,5—4,0, keine Peroxydrk. — Ölsäureäthylester ergab unter gleichen Bedingungen ein ebenfalls rotbraunes, dünnfl. Öl $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_3$, ll. in A., Ä., Chlf. u. PAe. Jodz. 10,3, ganz schwache Peroxydrk., Duft wie der des oxydierten Linolensäureäthylesters. Erhitzung des Prod. mit viel W. ergab keine Änderung in der Zus. (Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette, Öle, Wachse, Harze 32. 57—64. Techn. Hochschule Stuttgart.) HELLER.

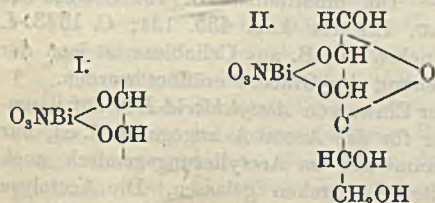
E. Darmois, *Die Wirkung der Borsäure auf das Drehungsvermögen der Äpfelsäure und ihrer Salze*. (Vgl. Journ. de Physique et le Radium [6] 5. 225; C. 1925. I. 39.) Mischungen von Borsäure u. Äpfelsäure mit verschiedenen Zusätzen von

NH₃ oder NaOH werden auf ihr opt. Drehungsvermögen bei 578, 546,1 u. 435,6 μ untersucht. Es treten links- u. rechtsdrehende Komplexe auf; erstere sind in saurer Lsg. beständig u. scheinen Verbb. saurer Malate mit $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ Mol. H₂BO₃, die rechtsdrehenden solche neutraler Malate mit mindestens 4H₂BO₃ zu sein. Es gelang, die rechtsdrehenden Ammonium-, Natrium- u. Anilinsalze der Äpfelsäure-Borsäure krystallisiert zu erhalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 921—24.)

KRÜGER.

Ernst Maschmann, Notizen über Wismutverbindungen. Die biol. Arbeiten von KOLLE lassen erkennen, daß durch den organ. Rest, mit dem das Bi verbunden ist, die parasiticide Wrkg. des Bi keine Steigerung erfährt, sondern nur die Depotbildung u. Resorption in mehr oder minder günstiger Weise beeinflusst wird. Die biol. Abläufe zeitigen das therapeut. beste Ergebnis, wenn das Bi in einer seine Metallnatur wenig verdeckenden Form dem Organismus einverleibt wird. — I. *Natriumtribismutylweinsäure*, C₆H₂O₆Bi₃Na·2H₂O, aus 30 g Weinsäure, 40 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, 60 cem W., 96 g Bi(NO₃)₃, 30 cem HNO₃ (D. 1,4) u. 45 cem W. u. so viel $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, daß sich der Nd. wieder löst. Die Krystalle sind l. in W. mit neutraler Rk., Lsg. ist kochbeständig u. bleibt bei Alkalizusatz klar. Verd. Säuren fällen Tribismutylweinsäure aus, l. in Na₂CO₃-Lsg. — II. *Zucker- und Alkoholwismutverbindungen.* BiCl₃ wird in Zuckerlsgg. hydrolyt. gespalten, Bi(OH)₃ ist nur in alkal. Zuckerlsgg. teilweise l., Bi(NO₃)₃ in Xylose-, Mannose- u. Fructoselsgg. schnell u. klar l. Die Auflsg. von Bi(NO₃)₃ ist mit einer chem. Rk. verknüpft; Mannose wird dabei durch oxydative Vorgänge nicht merklich verändert. Das Bi tritt unter Freiwerden von 2 Mol. HNO₃ an die OH-Gruppen (I). An welchen C-Atomen der Bi(NO₃)₃-Rest haftet, konnte nicht experimentell festgestellt werden;

die Bindung befindet sich bei der Mannose wahrscheinlich am 2. u. 3. C-Atom, so daß man Strukturformel II. erhält. Xylose-, Mannose- u. Fructose-Bi-Nitrat sind in W. sl. mit alkal. Rk. Der Bi- u. der N-Gehalt der Verbb. schwanken in geringen Grenzen um einen Mittelwert, der berechtigt, folgende



Formel für die Verb. anzunehmen: C₆H₁₀O₆—BiNO₃. — *Mannosewismutnitrat.* Aus 18 g Mannose, 30 cem W., 16 g Bi(NO₃)₃; Lsg. wird nach 15 Min. in die 10-fache Menge absol. A. gegossen. — *Fructosewismutnitrat*, C₆H₁₀O₆(BiNO₃). Aus 18 g Fructose, sonst wie bei Mannosewismutnitrat. Auch in fester Form nicht sonderlich haltbar. — *Natriumsalz des Mannosewismutnitrats.* Lsg. von 18 g Mannose, 16 g Bi(NO₃)₃ in 30 cem W. wird mit 18 cem $\frac{1}{10}$ -n. NaOH versetzt; Nd. geht mit weiteren 4 cem NaOH in Lsg.; diese wird in 750 cem A. eingegossen, Nd. wird mit A. gewaschen u. getrocknet. Ist in W. sl. — *Maltosewismutnitrat.* Lsg. von 32 g Maltose, 50 cem W., 16 g Bi(NO₃)₃ wird in die 10-fache Menge absol. A. eingegossen. Nd. löst sich in Maltoselsg. klar auf. — *Erythritwismutnitrat*, C₄H₈O₄·(BiNO₃). 12 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Erythrit werden in 25 cem W. gel. u. mit 16 g ($\frac{1}{30}$ Mol.) Bi(NO₃)₃ versetzt; Lsg. wird nach 1 Stde. in 300 cem A. eingerührt. Nd. ist nach dem Trocknen l. in W. u. in Alkali; A. fällt die Na-Verb. aus. Wss. Lsg. ist kochbeständig. Enthält 53,45—54,01% Bi, bezw. 3,58—3,65% N. — *Mannitwismutnitrat*, C₆H₁₂O₆(BiNO₃). Aus 18 g Mannit, 30 cem W. u. 16 g Bi(NO₃)₃, sowie 300 cem A. — *Natriummannitwismuthydroxyd.* Aus 12 g Mannit, 25 cem W. u. 24 g Bi(NO₃)₃, sowie NaOH u. A. Ll. in W.; enthält berechnet 51,73% Bi, gefunden 37,57%. (Arch. der Pharm. 263. 99—107. Frankfurt a. M., GEORG SPEYER-Haus.) DIETZE.

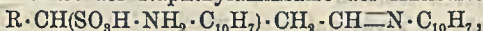
Wilhelm Weltzien und Rudolf Singer, *Über die Acetolyse der Cellulose.* I.

XIII. Mitt. über *Cellulose* von Kurt Hess und Mitarbeitern. (XII. vgl. HESS, Ztschr. f. angew. Ch. 38. 230; C. 1925. I. 1974.) Vff. untersuchen den Abbau der *Cellulose* mit H_2SO_4 -Acetanhydrid, gelegentlich werden zur Ergänzung Ergebnisse der ähnlich verlaufenden Einw. von *Acetylchlorid-HCl* auf Baumwolle herangezogen. Die Aufarbeitung eines normalen Acetolysenansatzes bei Zimmertemp. liefert etwa zu je $\frac{1}{3}$ *Cellobioseoktaacetat*, *Dextrinacetate* u. wasserl. Prodd. (Monosederivv.). *Cellulosetriaacetat* liefert dieselben Prodd., jedoch weniger *Cellobioseoktaacetat*. Bei acetylfreier *Cellulose* besteht also ein zweiter Weg für die B. von *Cellobiose*, nämlich der über die *Celloisobiose*; der größte Umsatz erfolgt zuerst also in Richtung der Sulfolyse, nicht in Richtung der Acetolyse. — Die bisher nur unvollständig gelungene Fraktionierung der *Cellulosedextrinacetate* wurde wesentlich vervollständigt; die löslichsten Anteile wurden als wohldefinierte, kristallisierte Präparate erhalten, während dieses Ziel für die unl. Komponenten der Gemische nicht erreicht wurde. Alle Acetate sind grundsätzlich weiter trennbar, die Existenz weiterer einheitlicher Körper zwischen *Celluloseacetat A* u. dem löslichsten kristallisierten *Dextrinacetat* ist unwahrscheinlich. Die am besten kristallisierenden Fraktionen des *Cellodextrinacetats* haben Mol.-Geww. von etwa 700, $[\alpha]$ in Chlf. = +17 bis +20°, F. über 200 (im besten Falle 216°), 67,8% Essigsäure. Es liegt demnach das Acetat eines Disaccharids (berechnet Mol.-Gew. 678) vor. Hydrolyse mit BaO in Methylalkohol ergab *Celloisobiose*; das kristallisierte *Cellulosedextrinacetat* ist demnach *Celloisobioseacetat*. — Acetylierung des letzteren ergab in kurzer Zeit neben ca. 10% kristallisiertem Ausgangsmaterial nur wasserl. Prodd., dagegen keine *Cellobiose*. Eine Umlagerung von *Celloisobioseacetat* hat hier also nicht stattgefunden. — Die Isomerie zwischen *Cellobiose* u. *Celloisobiose* wird besprochen u. für letztere die Konst. angegeben. — Die unmittelbare B. von *Glucose* aus *Cellulose* (vgl. HESS, WELTZIEN u. KUNAU, LIEBIGS Ann. 435. 134; C. 1923. I. 755) läßt sich nicht ganz ausschließen; neben der B. aus *Cellobiose* ist jetzt der Weg über die *Celloisobiose* für die Entstehung der *Glucose* eröffnet worden.

Versuche. Die *Cellodextrinacetate* der Einw. von *Acetylchlorid-HCl* auf Baumwolle: Darst. u. Aufarbeitung wie früher für das Acetat A angegeben (l. c.), nur wurde nach erfolgter Auflösung der Baumwolle im Acetylierungsgemisch noch einige Zeit bei Zimmertemp. bzw. 0° (Reifung) stehen gelassen. Die Acetolyse der Baumwolle (60 g) mit *Acetanhydrid*, Eg. u. H_2SO_4 wurde nach OST u. KNOTH (vgl. KNOTH, Dissertat. Hannover [1921]) durchgeführt u. ergab 77 g reines *Cellobioseoktaacetat* (unl. in Ä.) u. 95 g *Dextrinacetate* (l. in Ä.). — Kristallisiertes *Cellodextrinacetat (Celloisobioseacetat)*, weißes körniges Pulver, zeigt einen niedrigeren Acetylgehalt, als für 8 Acetylgruppen berechnet. $[\alpha]_D^{20} = +18^\circ$ bis $+20,8^\circ$. Hydrolyse mit BaO u. CH_2OH ergab schwach gelb gefärbte Sirupe, aus denen durch Fraktionieren kristallisierte *Celloisobiose* gewonnen wurde, $[\alpha]_D^{16-18} = +17,6^\circ$ bis $+26,4^\circ$. Alle Fraktionen zeigen Mutarotation unter Abnahme der Drehung. *Osazon*, F. 165°, $[\alpha]_D = -85,1^\circ$ (nach 1 Stde.), $-55,3^\circ$ (nach 20 Stdn.), $-47,3^\circ$ (nach 48 Stdn.), dann konstant; nach ca. 100 Stdn. tritt Zers. ein. — Einw. von *Acetanhydrid-H_2SO_4* auf ein *Celloisobiosepräparat* ergab kein *Celloisobioseacetat*, sondern nur α -*Cellobioseacetat*, F. 222°, $[\alpha]_D^{18} = +41,5^\circ$. — Die gleiche Rk. mit *Celloisobioseacetat* ($[\alpha]_D = +15,0^\circ$) ergab nur unverändertes Ausgangsmaterial, dagegen kein *Cellobioseoktaacetat*. — Acetolyse von *Acetat A* ergab durchweg geringere Ausbeuten an *Cellobioseoktaacetat* als Baumwolle; daneben entstehen *Celloisobioseacetat*, *Dextrinacetate* u. wasserl. Prodd.; wahrscheinlich lassen sich die gesamten *Dextrinacetate* noch in *Celloisobioseacetat* überführen, von dem günstigstenfalls 45% der Theorie erhalten werden können. — Die Mol.-Geww. der *Cellodextrinacetate* wurden nach der etwas abgeänderten Mikromethode nach RAST bestimmt. — Die Methode der Acetylbest. (App. siehe Original) wird eingehend

beschrieben. (LIEBIGS Ann. 443. 71—112; Kaiser WILHELM-Inst. für Chemie, Berlin-Dahlem.) ZANDER.

Erik Hägglund, *Zur Kenntnis der ungesättigten Aldehyde und ihrer Beziehungen zum α -Lignin*. Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, die Natur der Verb. der *Sulfosäure des α -Lignins* mit *primären aromat. Aminen* aufzuklären. Ausgehend von der Anschauung KLASONS, daß im α -Lignin ein Acroleinrest enthalten sei, untersucht Vf. das Verh. einiger ungesätt. Aldehyde gegen H_2SO_3 sowie gegen β -Naphthylamin. Daß bei der Addition von Sulfit an Acrolein β -Sulfopropionaldehyd entsteht, wurde bereits von ROSENTHAL (LIEBIGS Ann. 233. 37 [1886]) bewiesen. Beim Crotonaldehyd führt diese Rk. zu dem analogen Reaktionsprod., das Vf. auch durch Einw. von Ag_2SO_3 auf β -Chlorbutyraldehyd dargestellt hat. Da Zimtsäure nach VALET (LIEBIGS Ann. 154. 63 [1870]) bei der Addition von Sulfit die SO_3H -Gruppe in β -Stellung aufnimmt, so wird auch für Zimtaldehyd in Analogie zum Acrolein u. Crotonaldehyd der gleiche Reaktionsverlauf angenommen. — Es wurden die Anile des β -Naphthylamins mit Acrolein, Crotonaldehyd u. Zimtaldehyd dargestellt. Behandelt man dieses letzte Anil mit HCl, so erhält man eine Verb. $C_{28}H_{24}NOCl$, die sich auch bei der Addition von HCl an Zimtaldehyd u. nachfolgender Kupplung mit β -Naphthylamin bildet. Vf. nimmt daher an, daß unter dem Einfluß der HCl Aldolkondensation stattfindet, wodurch schließlich das Chlorhydrat des Anils $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot CHOH \cdot C(=CH \cdot C_6H_5) \cdot CH=N \cdot C_{10}H_7$ hervorgeht. Dieser Reaktionsverlauf verdient besonders aus dem Grunde Interesse, weil nach KLASON auch Lignosulfonsäure in Ggw. von HCl sehr zur Assoziation oder Kondensation neigt. — Die durch Einw. von Sulfiten auf Acrolein, Crotonaldehyd oder Zimtaldehyd erhaltenen Sulfosäuren reagieren mit β -Naphthylaminchlorhydrat in neutraler Lsg. unter B. der Naphthylaminsalze der Anilsulfosäure:



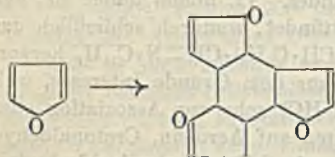
die indessen äußerst leicht zur freien Anilsulfosäure hydrolysiert werden. In saurer Lsg. führt die Kondensation der Aldehydsulfosäuren mit Naphthylamin demgemäß lediglich zu den freien Anilsulfosäuren. — Ganz analog den ungesätt. Aldehyden verhält sich die α -Ligninsulfosäure. Bei neutraler Rk. werden auf 1 Mol. Säure 2 Mol. Amin gebunden, von denen das eine von Säuren oder verd. Alkalien abgespalten wird. In saurer Lsg. wird nur 1 Mol. Amin gebunden. — Das Ca-Salz der Lignosulfonsäure reagiert leicht mit NH_2OH und Phenylhydrazin. Das in W. ll. Oxim fällt auf Zusatz von Naphthylaminchlorhydrat als Naphthylaminsalz aus. Das Phenylhydrazon zerfällt dagegen bei Berührung mit Naphthylaminchlorhydrat unter Abspaltung von Phenylhydrazin u. B. des Anils. — Die Angaben von DORÉE u. HALL (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 257; C. 1924. II. 1787), daß beim Aufschluß von Fichtenholz mit SO_2 bei niedriger Temp. der gesamte Ligninanteil mit Naphthylamin fällbar wird, können nicht bestätigt werden. Es wurde nach diesem Verf. ebensoviel α -Lignosulfosäure erhalten wie beim Aufschluß mit gewöhnlicher Sulfitablauge.

Versuche. Mit B. Troberg u. Th. Letho. *Propylen- β -naphthylamin*, $C_{13}H_{11}N$, aus Acrolein u. β -Naphthylamin, F. 104° . — *Butylen- β -naphthylamin*, $C_{14}H_{13}N$, aus Crotonaldehyd u. β -Naphthylamin, F. 140° . — *Cinnamyliden- β -naphthylamin*, $C_{16}H_{15}N$, aus Zimtaldehyd u. β -Naphthylamin in A., F. 120° . — Daraus mit alkoh. HCl unter Rotfärbung die Verb. $C_{28}H_{24}NOCl$, aus A. dunkelgelbe Nadeln vom F. 218 — 220° (Zers.) aus Chlf. gelbe glänzende Blätter mit $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallchlf. vom F. 220° . Verlieren das Chlf. bei 100° . — $CH_2(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$, rotbraunes Pulver vom F. 125 — 126° . — $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$, dunkelbraun, F. 251° . — $C_6H_5 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$, braun, F. 198 — 199° . NH_4 -Salz, in absol. Ä. dargestellt, mit W. gewaschen, F. 58° , nach Trocknung F. 85° . Das Naphthylaminsalz wird schon von W. teilweise hydrolysiert. — *Lignosulfonsäure*

aus mit Kreide u. Kalk neutralisierter Sulfitablage mit NaCl ausgefällt, in W. gelöst, mit HCl gefällt. Die Verb. mit β -Naphthylamin enthielt 2,2–2,4% N, 5,59 bis 5,62% S u. 9,6% CH_3O . Das NH_4 -Salz enthielt 4,93% N. — Das Naphthylaminsalz des Ozims der Lignosulfonsäure enthielt 3,12% N u. 5,05% S. Gibt bei 3tägiger Behandlung mit 2%ig. alkoh. HCl unter Abspaltung des Amins ein Prod. mit 1,4% N u. 6,6% S. — Naphthylaminverb. der Lignosulfonsäure aus neutraler Lsg. gefällt enthielt 3,12% N, aus saurer Lsg. 2,67% N. — *o*-Toluidin u. α -Naphthylamin reagieren mit Lignosulfonsäure wie β -Naphthylamin. (Cellulosechemie 6. 29–35. Beil. zu Papierfabr. 23.)

OHLE.

J. Marcusson, *Die Struktur der Huminsäuren und Kohlen*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 37. 917; C. 1925. I. 362.) Durch Autoxydation von Furfurol wurden Huminsäuren gewonnen. Frisch dest. Furfurol wurde auf Watte (+ 1%ig. NaOH) verteilt u. unter einer Glasglocke der Einw. von O ausgesetzt. Bald trat Braunfärbung ein. Zur Isolierung der Huminsäure wurde in W. gel., mit Ä. ausgeschüttelt (Entfernung von unverändertem Furfurol) erwärmt u. angesäuert. Die ausfallende Huminsäure war ll. in NaOH u. NH_3 . Unter diesen milden Bedingungen ist die Annahme einer intermediären Ringsprengung des Furankernes nicht nötig; offenbar verläuft die Polymerisation nach nebenstehendem Schema. Diese Formel erklärt alle Rkk. der Huminsäuren, da der Furanring viel leichter als der Benzolring aufgespalten wird. Daß FISCHER u. SCHRADER bei der Druckoxydation von Zuckerhuminsäuren Benzol- u. Furancarbonsäuren, bei natürlichen Huminsäuren dagegen



nur Benzolcarbonsäuren erhalten haben, ist auf das Vorhandensein von N in den natürlichen Huminsäuren zurückzuführen, welcher bei der Rk. abgespalten wird u. bei der hohen Temp. (400°) das Furan in Pyrrol umwandelt. Dieses Verh. der natürlichen Huminsäuren spricht daher eher für als gegen das Vorliegen von Furankernen in ihnen. — Bei einem Schwelvers. mit Wellmitzer Kohle, die größtenteils aus freien Huminsäuren besteht, wurden die abziehenden Gase durch ein mit alkoh. HCl beschicktes Reagensglas geleitet u. ergaben nach dem Eindampfen mit etwas HCl feste alkaliuml. Kondensationsprodd. Das erhaltene Schwelwasser hinterließ beim Abdampfen ein gelbbraunes Öl, das beim Eindampfen mit HCl (Polymerisation) alkalilösliche Huminsäuren lieferte; die wss. Lsg. des Öles zeigte Furanrkk. — Die gleichen Schwelprodd. wurden aus Huminsäureäthylester gebildet, der aus Wellmitzer Kohle mit 3%ig. alkoh. HCl erhalten wurde. — Für die Furanstruktur der Huminsäuren spricht auch ihre B. aus Lignin, das, wie jetzt nachgewiesen wurde, auch den Furankern enthält. Das Schwelwasser von Ligninsäuren, die der trockenen Dest. unterworfen wurden, lieferte auch mit HCl alkalilösliche Huminsäuren u. gab die gleichen Rkk. wie das Schwelwasser der Wellmitzer Kohle. Die gleichen Resultate wurden mit ligninsulfonsaurem Na erhalten. — Auch der Braunkohle liegt der Furankern zugrunde. Durch Erhitzen von Huminsäuren auf 250° unter Luftabschluß bei Ggw. von Mineralöl bilden sich Pyrohuminsäureanhydrid u. Huminketon, die Hauptbestandteile der Braunkohle. Der natürliche Prozeß verläuft bei niedrigeren Temp., die Furanstruktur bleibt erhalten. Frisches Schwelwasser von Braunkohle gibt auch Furanrkk. u. Huminsäuren. Hierdurch wird auch die Beobachtung von FISCHER u. FREY (vgl. Brennstoffchemie 6. 79; C. 1925. I. 2129) erklärt, daß Braunkohlenhalbkoks bei der Hydrierung Phenole ergibt. Offenbar befinden sich im Halbkoks noch zum Sechsring zusammengeslossene Furane. — Auch bei der Umwandlung der Braunkohle in Steinkohle bleibt die Furanstruktur erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 869–72. Staatl. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem.)

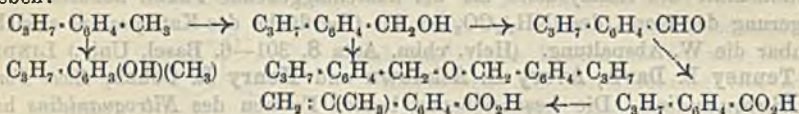
ZANDER.

Fr. Fichter und Walter Kern, Über die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumcarbonatlösung bei Körpertemperatur. (Vgl. FICHTER, STEIGER u. STANISCH, Verh. Basler Naturf. Ges. 28. II. 66). Wegen des Angriffs üblicher Gefäße durch Ammoniumcarbonat wurden die Verss. in besonderen Porzellanflaschen mit Porzellanstopfen ausgeführt. Das W. wurde in einem Zinnapp. dest. Zum Erwärmen diente ein Brutschrank, in dem die Flaschen in Drehung gebracht wurden. Nach beendigem Vers. wurde das Filtrat in einer Pt-Schale eingedampft u. der gebildete Harnstoff als Dixanthylharnstoff, F. 261° (Zers.), gefällt. — Als Katalysator ist Kohle, weniger gut Pt geeignet. 20 g Ammoniumcarbonat in 200 ccm W. mit 10 g Kohle gaben, 8–14 Tage auf 37° erwärmt, 0,0023–0,0113 g Dixanthylharnstoff. Konzentriertere Lsgg. geben bessere Ausbeuten, z. B. 17,6 g NH_4HCO_3 in 50 ccm W. mit 8,8 g Kohle in 14 Tagen 0,0396 g Dixanthylharnstoff. Um die einzelnen Faktoren kennen zu lernen, wurden Adsorptionskraft (mit Methylenblau) u. Fe-Gehalt der Katalysatoren bestimmt. Es schien zunächst, als ob die Harnstoffausbeute mit der Höhe der Werte für beide Faktoren parallel geht. Da jedoch Vergiftung des Fe durch KCN die Ausbeute nicht zu beeinträchtigen scheint, so ist die Adsorptionskraft des Katalysators als der ausschlaggebende Faktor anzusehen. Die Steigerung der Konz. des $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ an der Oberfläche des Katalysators erleichtert offenbar die W.-Abspaltung. (Helv. chim. Acta 8. 301–6. Basel, Univ.) LINDENB.

Tenney L. Davis, Avery A. Ashdown und Henry R. Couch, Zwei Formen des Nitroguanidins. Die beschriebenen beiden Formen des Nitroguanidins haben den gleichen F. 232° (Zers.), sie unterscheiden sich durch ihre Mol.-Refr. u. ihre Krystallformen, während ihre Löslichkeit in W. nur wenig differiert. Die β -Form wird durch starke Mineralsäuren in die α -Form umgewandelt; sonst verhalten sie sich chem. gleich, sie geben die gleichen Rkk. u. ident. Derivv. — α -Nitroguanidin, aus 400 g Guanidinnitrat durch portionsweises Eintragen in 500 ccm konz. H_2SO_4 (D. 1,84) unter Umrühren, Temp. unter 25°, u. Eingießen in 3 l Eiswasser, Ausbeute 73,9%, lange glänzende Nadeln aus W., $N_\alpha = 1,518$, N_β etwas größer als 1,668, N_γ größer als 1,768, Doppelrefraktion 0,250. — β -Nitroguanidin, aus 20 g Dicyandiamid u. 25 ccm wss. 61%ig. H_2SO_4 , die Rk. verläuft unter Hitzeentw. u. Abspaltung von Gasen, nach der ersten heftigen Rk. wird 2 Stdn. im Ölbad auf 140° erhitzt, das Reaktionsprod. wird mit eiskalter Nitriersäure (20 ccm rauchende HNO_3 , D. 2^s 1,567 + 10 ccm konz. H_2SO_4 , D. 1,84) versetzt, nach dem Aufhören der Entw. von roten Gasen eine Stde. in sd. W. erhitzt u. unter Umrühren in 300 ccm einer Mischung von W. u. zerstoßenem Eis eingetragen, Ausbeute 24,5% der Theorie, dünne Tafeln aus W., $N_\alpha = 1,525$, $N_\gamma = 1,710$, N_β konnte nicht bestimmt werden. — Beide Formen ergeben das gleiche Nitrosoguanidin u. das gleiche Benzalamino-guanidinnitrat, F. 161,5–161,6° (korr.) aus W. oder A. Ihre pseudo-Acidität ist gleich, da ihre Löslichkeit in $\frac{1}{10}$ -n. KOH gleich ist. Ihre Salze sind ident.; Nitrat u. Hydrochlorid verlieren an der Luft HNO_3 bzw. HCl, beim Umkrystallisieren aus W. resultiert nur die α -Form. — Beide Formen geben gleiche Farbkk., mit Fe-NH₄-Sulfat u. NaOH fuchsinrot, mit Zn + Essigsäure, Filtrat davon + CuSO_4 intensiv blau. Nitrosoguanidin gibt die gleichen Rkk. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1063–66. Cambridge, Massachusetts Inst. of Technol.) ZANDER.

Fr. Fichter und Jacques Meyer, Die elektrochemische Oxydation der Benzolhomologen. II. Cymol. (I. vgl. Helv. chim. Acta 8. 74; C. 1925. I. 1591.) 1. 26,8 g Cymol, 370 ccm n. H_2SO_4 mit 0,0066 Amp./qem u. 6 Farad/Mol. bei 90° mit Diaphragma. Zurückgewonnen: 16,5 g Cymol. Erhalten: 0,9 g = 7,8% Cumin-aldehyd; wenig Cuminsäure; 1,55 g = 12,3% p-Acetylbenzoesäure; 1,50 g = 11,8% Terephthalsäure. Die Oxydation ist also wie folgt verlaufen: $\text{C}_9\text{H}_7\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_9\text{H}_7\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO} \rightarrow \text{C}_9\text{H}_7\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$. Offenbar infolge Besetzung der meist gefährdeten p-Stellen wird der

Kern nicht angegriffen. Das CH_3 wird zuerst oxydiert, dann erst das C_6H_7 . Von den chem. Oxydationsmitteln verhalten sich nur $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ u. alkal. KMnO_4 ähnlich, die übrigen oxydieren das C_6H_7 . Die biochem. Oxydation liefert wie die elektrochem. Cuminsäure. — 2. 9 Ansätze folgender Art: 54 g Cymol, 225 cem Aceton, 225 cem n. H_2SO_4 mit 0,00833 Amp./qcm u. 4 Farad/Mol. unter Wasserkühlung ohne Diaphragma. Nach Entfernung des Acetons wurde mit Dampf dest. Zurückgewonnen: 316 g Cymol. Erhalten: Aus dem Destillat 4 g = 2,1% Cuminalkohol; 16 g = 8,5% Cuminaldehyd; 17,5 g = 8,4% Cuminsäure; 8 g = 3,9% *p*-Propenylbenzoesäure (besser *p*-i-Propenylbenzoesäure), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Blättchen aus 90%ig. A. oder Essigester, F. 162° (vgl. MEYER u. ROSICKI, LIEBIGS Ann. 219. 270 [1883]), gibt ein gut kristallisiertes Ba-Salz; ferner Phenole (vielleicht Carvacrol wegen Grünfärbung mit FeCl_3). Der nicht flüchtige Rückstand (79 g) war harzig u. lieferte bei der Vakuumdest. unter starker Verkohlung 8 g = 4,5% einer Substanz, die als *Dicuminyldäther*, $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}$, angesehen wird, obwohl der Kp.₁₀ 210—230° mit dem der von ODDO (Gazz. chim. ital. 31. 285 [1900]) beschriebenen Verb. nicht übereinstimmt. Der Verlauf der Oxydation wird durch folgendes Schema wiedergegeben:

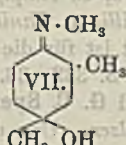
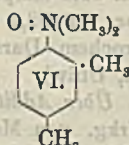
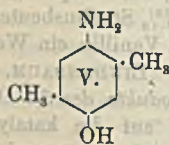
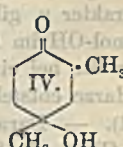
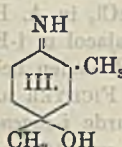
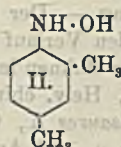
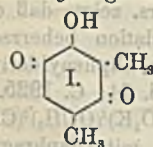


Durch das Aceton u. die Kathode wird die Oxydationswrkg. gemildert, an Stelle von Acetylbenzoesäure u. Terephthalsäure tritt Propenylbenzoesäure auf. Das Zwischenglied, Oxy-*i*-propylbenzoesäure, fehlt, da sie sich bei der höheren Säurekonz. anhydriert. Das Auftreten von Phenolen' beweist die Möglichkeit von Kernhydroxylierung. Der von LAW u. PERKIN (Chem. News 92. 66 [1905]) beschriebene Dialkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{12}(\text{OH})_2$ wurde nicht aufgefunden. (Helv. chim. Acta 8. 285—89.)

LINDENBAUM.

Fr. Fichter und Paul Müller, *Chemische und elektrochemische Oxydation des *a. m*-Xylidins und seines Mono- und Dimethylderivats.* (Vgl. auch Helv. chim. Acta 7. 1064; C. 1925. I. 486.) Zur Prüfung von *a. m*-Xylidin auf Reinheit ist Oxydation mit CrO_3 u. H_2SO_4 ein vorzügliches Mittel. Es darf nur Toluchinon entstehen, B. von *p*-Xylochinon läßt auf Beimischung von *p*-Xylidin schließen. — Oxydation mit Ferrichlorid. 5 g Xylidin, 100 cem 2-n. H_2SO_4 u. 10 g FeCl_3 werden mit Wasserdampf behandelt. Es geht *Oxyxylochinon* (I.) über, aus PAE., dann sublimiert, F. 102—103° (vgl. FITTIG u. SIEPERMANN, LIEBIGS Ann. 180. 27 [1876]). Ausbeute 12% (auf umgesetztes Xylidin). Wird mit Hilfe der „Brunnenwasserrk.“, d. h. Violettfärbung durch die niedrige $[\text{OH}^-]$ des Brunnenwassers, leicht erkannt. Es ist als Indicator ebenso brauchbar wie Methylrot oder Methylorange u. besitzt den Vorzug auffälligerer Farbänderung. Man benutzt dazu eine Lsg. von 0,02 g in 100 cem 50%ig. A. — Oxydation mit Sulfomonopersäure. $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ u. H_2SO_5 wirken qualitativ gleich, doch gibt Letzteres Agens die besten Ausbeuten. 10 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ werden mit 11 g konz. H_2SO_4 verrieben, mit Eis auf 100 cem verd. u. zur Lsg. von 5 g Xylidin in 100 cem 2-n. H_2SO_4 gegeben. Die Ergebnisse sind verschieden je nach der Aufarbeitung. Bei sofortiger Dampfdest. erhält man *p*-Xylochinon u. wenig I. Dest. man nach 24-std. Stehen mit Dampf, so geht außerdem im Anfang etwas *Nitroxylol* über. Läßt man aber das Gemisch 10 Tage stehen, schüttelt erst einmal (zur Entfernung von Chinonen u. Nitroxylol), dann zehnmal mit viel Ä. aus, so erhält man ca. 0,5 g *2,4*-Dimethylchinol (IV.). Als Zwischenstufen sind *m*-Xylylhydroxylamin (II.) u. *2,4*-Dimethyliminochinol (III.) anzunehmen (vgl. BAMBERGER u. BRADY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3642 [1900]). Die B. von *p*-Xylochinon (aus IV.) beim Arbeiten

in der Wärme ist nun verständlich u. ein Gegenstück zu der B. aus *m*-Xylol (vgl. FICHTER u. MEYER, Helv. chim. Acta 8. 74; C. 1925. I. 1591). Es gelang auch auf analyt. Wege die einzelnen Stufen nachzuweisen; auf verbrauchtes Xylidin berechnet, waren 45,3% III. u. 6,5% IV. entstanden. — Oxydation mit dem Peroxyd aus Chromosalzen. Leitet man in eine Lsg. von Xylidin in 2-n. H_2SO_4 Sauerstoff ein, fügt $\frac{1}{10}$ -n. Chromoacetatlg. hinzu u. äthert aus, so erhält man ein Prod., das nach *p*-Xylochinon riecht u. die Chinolrk. gibt. — Elektrochem. Oxydation. A. An PbO_2 -Anoden. 7,5 g Xylidin in 400 ccm 2-n. H_2SO_4 mit 0,0023 Amp./qcm; rotierende Pb -Kathode in Diaphragma mit 2-n. H_2SO_4 ; Temp. 12–15°. Die Fl. färbt sich erst violett, nach Durchsenden von 2 Farad/Mol. tiefbraun (noch etwas unverändertes Xylidin vorhanden), von 4 Farad/Mol. schwach bräunlich. Nun ist alles Xylidin verbraucht, u. die Lsg. enthält III. (47–50%) u. IV. (30–33%). Man gewinnt aus ihr: ca. 1 g IV., wenn man nach 10–12-tägigem Stehen gründlich ausäthert; *p*-Xylohydrochinon, wenn man nach Einleiten von Dampf ausäthert; *p*-Xylochinon, wenn man nach Zusatz von $FeCl_3$ mit Dampf dest. Die elektrochem. Oxydation verläuft also wie die mit den stärksten chem. Mitteln, liefert aber bedeutend bessere Ausbeuten. — B. An Pt -Anoden. Mit 0,4 Amp./qcm ist der Verlauf wie unter A, doch wird weniger Xylidin angegriffen, während die Oxydation weiter fortschreitet, wie das Auftreten von *p*-Xylochinon bei direkter Dampfdest. ohne $FeCl_3$ zeigt. Mit 0,0056 Amp./qcm tritt die oben erwähnte Violettfärbung stärker u. anhaltender auf, außerdem bildet sich I. Ein Vers. ergab: 61,3% unverändertes Xylidin, 8,8% III., kein IV., 1,3% I. + *p*-Xylochinon, 28,6% Farbstoff, Harz, CO_2 . Die Reindarst. des Farbstoffs gelang nicht; er scheint ein Triphenylmethanderiv. zu sein, u. seine B. wäre durch Oxydation eines CH_3 zu CHO zu erklären. — Die elektrochem. Oxydation des Xylidins in konz. H_2SO_4 an Pt -Anoden führt zu 4-Amino-2,5-xylenol (V.). — In neutralem oder alkal. Medium wird in wenig glatter Rk. — infolge Weiteroxydation zu harzigen Stoffen — Azo-*m*-xylol gebildet.



Dimethyl-a-m-xylidin.

Aus Xylidin u. $(CH_3)_2SO_4$ in A. Das Rohprod. wird acetyliert, im Vakuum dest. u. das unter 12 bis 15 mm bis 105° Über-

gehende aus alkal. Lsg. mit Dampf übergetrieben. Kp. 202–206°. — Oxydation mit Sulfomonopersäure. Die aus 25 g $K_2S_2O_8$ u. 16,6 ccm konz. H_2SO_4 hergestellte Lsg. wird mit Soda fast neutralisiert u. mit 10 g Dimethylxylidin versetzt. Beim Stehen im Eisschrank bildet sich *Dimethyl-a-m-xylidinoxyd* (VI), das als *Pikrat*, $C_{16}H_{18}O_8N_4$, hellgelbe Nadelchen aus A., F. 138° (Zers.), isoliert wurde. Ausbeute ca. 10 g. Das zum Vergleich dargestellte *Dimethyl-a-m-xylidinpikrat*, $C_{16}H_{18}O_7N_4$, bildet gelbe Prismen aus A., F. 121–123°. — Elektrochem. Oxydation. 9,3 g Dimethylxylidin, 100 ccm 2-n. H_2SO_4 , auf 400 ccm verd., mit 0,0047 Amp./qcm (bei PbO_2 -Anoden) oder 0,0056 Amp./qcm (bei Pt -Anoden) u. 4 Farad/Mol., bei 12–15°, mit Diaphragma. Auch hier wird IV. erhalten. Stoffausbeute 36% (PbO_2 -Anoden). Als Zwischenprod. dürfte VII. anzusehen sein. Die intensive Wrkg. des anod. O im Vergleich zu der von H_2SO_4 ist auffallend. —

Monomethyl- α -m-xylidin. Xylidin wird mit 1 Mol. $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ methyliert, das Gemisch fraktioniert, die rohe Monomethylverb. in das Nitrosamin übergeführt u. dieses mit Zn-Staub u. HCl reduziert. Kp. 220,5—221,5°. — Elektrochem. Oxydation. 2,05 g Methylxylidin, 150 ccm 2-n. H_2SO_4 mit 0,012 Amp./qcm u. 5,8 Farad/Mol. an PbO_2 -Anode, mit Diaphragma. Nach Beseitigung der H_2SO_4 erhält man durch Ausäthern ein dickes Öl, das mit NaOH Methylamin abspaltet, also VII. enthält. Beim Stehen erstarrt es zu IV. Ausbeute ca. 40% (Helv. chim. Acta 8. 290—300.)

LINDENBAUM.

Fr. Fichter und Arnold Christen, *Über die elektrochemische Oxydation von Anethol und Isoeugenol*. Vf. ergründen die Ursachen des Mißerfolges des D. R. P. 92007 [1895] zur elektrochem. Darst. des Vanillins. Sämtliche Oxydationen wurden an PbO_2 -Anoden ausgeführt. — Im *Anethol* wird die Propenylseitenkette ziemlich glatt oxydiert. In Glaubersalzlg. mit 0,001—0,002 Amp./qcm u. der berechneten Strommenge, bei 20°, ohne Diaphragma, entstehen *Anisaldehyd* mit 52% Stoff- u. Stromausbeute u. *Anissäure* mit 25,4% Stoff- u. 33,9% Stromausbeute. Daneben bilden sich ein Brenzcatechinderiv. u. hochsd. indifferente Stoffe. Die Bedingungen lassen sich vielfach variieren, ohne daß qualitativ am Ergebnis etwas geändert würde. Je saurer der Elektrolyt, um so größer die Neigung zur B. des Brenzcatechinderiv., je alkalischer, um so reichlicher die B. von Anissäure. — Ebenso glatt verläuft die Oxydation von *i-Eugenolmethyläther*. In 2% ig. KOH, mit 0,0035 Amp./qcm u. 114% der berechneten Strommenge, bei 70—80°, mit Diaphragma, entstehen *Vanillinmethyläther* u. *Veratrumssäure* mit 77,8 u. 12,7% Stoffausbeuten u. 47% Stromausbeute. — Zur weiteren Klärung der Frage wurde die Seitenkette im *i-Eugenol* hydriert. In 50% ig. A. + Essigester mit Ni Katalysator erhält man *Propylguajacol*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})^2(\text{OCH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_5^1$, Kp.₁₅ 128—130°. Dieses liefert in NaHCO_3 -Lsg. mit 0,003 Amp./qcm u. 18 Amp.-Std. bei 40—50° außer viel harzigen, nicht destillierbaren Stoffen *Dipropylguajacol*, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$, perlmutterglänzende Blättchen aus A., F. 152°. Es besitzt nur sehr schwach sauren Charakter u. gibt mit FeCl_3 in A. Blaufärbung. — Der letzte Vers. zeigt, daß das Phenol-OH im Propylguajacol u. *i-Eugenol* den Verlauf der Oxydation beherrscht u. in die bei einfachen Phenolen beobachteten Bahnen lenkt, wobei Diphenylderiv. u. Harze entstehen (vgl. FICHTER u. MEYER, Helv. chim. Acta 8. 74; C. 1925. I. 1591). — Daraufhin wurde *i-eugenolschwefelsaures K*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{K})(\text{OCH}_2)_2(\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3)^4$, in Sodalsg., mit 0,005 Amp./qcm u. 12,4 Amp.-Std., mit Diaphragma elektrolysiert. Erhalten: *Vanillin* u. *Vanillinsäure* mit 53,4 u. 25,7% Stoffausbeuten. Stromausbeute 63,2%. Damit ist für die elektrochem. Darst. von Vanillin ein Weg gewiesen. (Helv. chim. Acta 8. 332—36. Basel, Univ.)

LINDENBAUM.

Raymond M. Hann und G. C. Spencer, *Über Additionsprodukte des 3,5-Dibrom-*o*-toluidins mit Metallsalzen*. Um die Wrkg. von Metallen auf die katalyt. Oxydation organ. Substanzen nach der Kjeldahl-Methode kennen zu lernen, wurden die folgenden Additionsprodd. des 3,5-Dibrom-*o*-toluidins dargestellt. Eine Wrkg. in der angegebenen Richtung konnte nicht festgestellt werden. — *1-Methyl-3,5-dibromanilin-2*. Durch Bromieren von *o*-Toluidin in Eg. unter Eiskühlung, Verd. mit W. u. Zers. des Bromhydrats mit NaOH, F. 45°. — Die Doppelverb. werden aus 2 Moll. Base u. 1 Mol. Metallsalz in A. dargestellt. — *3,5-Dibrom-*o*-toluidin-Quecksilberchlorid*, $2\text{C}_7\text{H}_7\text{NB}_2, \text{HgCl}_2$. Nadeln aus A., F. ca. 120° nach Dunkelfärbung bei 80°, färbt sich schnell rot. — *3,5-Dibrom-*o*-toluidin-Zinkchlorid*, $2\text{C}_7\text{H}_7\text{NB}_2, \text{ZnCl}_2$. Rötliches mikrokrySTALLIN. Pulver, F. 211° nach Dunkelfärbung bei 200°. — *3,5-Dibrom-*o*-toluidin-Cadmiumbromid*, $2\text{C}_7\text{H}_7\text{NB}_2, \text{CdBr}_2$. Nadeln aus A., F. 225°. — *3,5-Dibrom-*o*-toluidin-Cadmiumchlorid*, $2\text{C}_7\text{H}_7\text{NB}_2, \text{CdCl}_2$. MikrokrySTALLIN. Pulver, F. 200°, wird an Luft u. Licht schnell rot. (Journ. Washington Acad. of Sciences 15. 163—65.)

LINDENBAUM.

A. Binz und H. Bausch, *Aldehydsulfoxylate als Schutzkolloide*. 14. Mitt. über *Sulfoxylverbindungen*. (13. vgl. BINZ, RÄTH u. WALTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 1398; C. 1924. II. 2157.) Die Eigenschaft des *Neosalvarsans*, das *Silbersalvarsan* beim Einleiten von CO_2 in kolloidaler Lsg. zu halten, welche Beobachtung BINZ zur Darst. des wichtigen Antilueticums *Neosilbersalvarsan* geführt hat, ist nur ein Sonderfall einer allgemeinen Eigenschaft in der Reihe der *Aldehydsulfoxylate*. Gegen die Annahme einer chem. Bindung von Silbersalvarsan mit *Formaldehydsulfoxylat* einerseits u. mit Neosalvarsan andererseits spricht zunächst die Trennbarkeit der Komponenten durch Ultrafiltration, dann vor allem die Tatsache, daß Neosalvarsan überhaupt leicht andere Substanzen in kolloidaler Lsg. hält, besonders Metalle. Hierher gehört auch die Lösbarkeit von *Anilin* in wss. Lsg. von Formaldehydsulfoxylat, die das stöchiometr. Verhältnis überschreitet. — Vff. beschreiben die Darst. kolloider Lsgg. von *Cu*, *Ag* u. *Hg* mit Hilfe von Neosalvarsan, ferner von kolloiden Lsgg. des Silbersalvarsans mit Hilfe von Neosalvarsan, von Silbersalvarsan u. von Anilin mit Formaldehydsulfoxylat. — Zur Konst. des Silbersalvarsans wird vorläufig mitgeteilt, daß nach neuesten Unterss. die bisherigen Auffassungen nicht haltbar erscheinen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 987—90. Landwirtsch. Hochschule.)

HORST.

Kurt Täufel und Carl Wagner, *Die Konstitution wässriger Lösungen von o-Benzoesäuresulfimid (Saccharin) und p-Phenylcarbamid (Dulcin)*. Über die Zusammenhänge zwischen elektrolyt. Konz. u. süßem Geschmack in wss. Lsgg. haben erstmalig MAGIDSON u. GORBATSCHOW (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 56. 1810; C. 1923. III. 1215) berichtet u. erkannt, daß das Benzoesäuresulfimidanion der Träger des süßen Geschmackes ist. Irrig ist aber die Ansicht dieser Forscher von der Zurückdrängung des Dissoziationsgrades u. somit des süßen Geschmackes durch Zusatz von Elektrolyten mit gleichem Kation. Die von obigen Forschern berechneten Dissoziationsgrade des Benzoesäuresulfimid-Na beruhen auf einem Irrtum. Die Werte für die Molarleitfähigkeiten sind tausendmal zu klein angegeben. Das Benzoesäuresulfimid-Na gehört zu den typ. starken Elektrolyten, die prakt. vollständig dissoziiert sind, infolgedessen auch durch gleichionige Elektrolyte nicht zurückgedrängt werden können. Auf Zusatz von Na_2SO_4 oder Na-Acetat bleibt der Süßungsgrad unverändert. Der von HAGIDSON (l. c.) gefundene Rückgang des Süßungsgrades um etwa 25% konnte durch die Verss. der Vff. nicht bestätigt werden. Auch die freie Säure des Benzoesäuresulfimids ist bei den Lsgg. zu Geschmacksverss. fast vollständig dissoziiert. Prakt. ist auch hier das Anion der alleinige Träger des süßen Geschmackes. Die molekularen Süßungsgrade von Saccharin wie des Na-Salzes stimmen überein. Zusatz von äquivalenter Menge HCl zur Lsg. des Na-Salzes läßt den Süßungsgrad unverändert. Erhöhung der $[\text{H}^+]$ beeinträchtigt durch den dadurch bedingten sauren Geschmack die Erkennung einer etwaigen Änderung des Süßungsgrades, so daß es nicht möglich ist, durch Zusatz von starken Säuren im Überschuß den Einfluß der nichtdissoziierten Form festzustellen. — Bei dem anderen künstl. Süßstoff *Dulcin*, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, sind die Dulcinmoll. die Träger des süßen Geschmackes. Die Basen-Dissoziationskonstante des Dulcins ist kleiner als $4,10^{-15}$. Die beim Mischen von Saccharin mit Dulcin beobachtete Steigerung des Süßungsgrades beruht keineswegs auf Salzbildung, da diese nicht in Betracht kommen kann, sondern vermutlich auf einer Addition ihrer gesondert existierenden Wrkgg., somit nur auf einer „scheinbaren“ Erhöhung des Süßungsgrades. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 909—12. München, Deutsche Forschungsanstalt für Lebensmittel-Chemie.)

HORST.

Const. Dosios und Théod. Tsatsas, *Über Nitroderivate des Glykoldiphenyläthers*. Nitroderiv. des Glykoldiphenyläthers mit je einem NO_2 in einem Benzolkern sind aus Äthylbromid u. Nitrophenolen erhalten worden. — Den *Glykol-2,4,2',4'-tetra-*

nitrodiphenyläther, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, haben Vff. auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt: 1. Dinatriumglykolat wird allmählich in überschüssiges geschm. 2,4-Dinitrochlorbenzol eingetragen u. nach dem Erkalten mit A. u. W. gewaschen. 2. 10 g Glykoldiphenyläther werden langsam in 80 ccm rauchende HNO_3 eingetragen (Temp. nicht über -10°), dann in W. gegossen. Hellgelbes krystallin. Pulver aus Aceton oder Phenol, F. $215,2^\circ$ (korr.), unl. in W., A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in k., zl. in sd. Aceton, Eg., Phenol. Die Lsgg. in Aceton, Methyläthylketon oder Acetophenon geben mit alkoh. Alkali (nicht NH_3) eine intensiv rote Färbung. Wird von AlCl_3 (Rohr, 220°) in 2,4-Dinitrophenol (F. 114°) gespalten. Durch Red. mit SnCl_2 u. HCl u. Füllen mit Na_2SO_3 erhält man das entsprechende *Tetramin*, zunächst farblos, aber sehr oxydabel unter Braunfärbung. Mit Phenyldiazoniumlsg. gibt dieses einen chrysoidinähnlichen Farbstoff, der Seide, Wolle u. Baumwolle aus essigsauerm Bade direkt färbt. Das Chlorhydrat der Base gibt mit NaNO_2 eine braune Färbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1275—77.) LINDENBAUM.

Wallace H. Carothers und Roger Adams, *Platinoxyd als Katalysator in der Reduktion organischer Verbindungen. VII. Eine Studie über die Einwirkungen zahlreicher Substanzen auf die Platinkatalyse der Reduktion des Benzaldehyds.* (VI. vgl. SHRINER u. ADAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1683; C. 1924. II. 1181.) Die einzelnen untersuchten Rkk. unterschieden sich nur durch die Art u. Menge der zugesetzten Substanzen, deren Beschleunigerwrkkg. untersucht werden sollten. Es wurden jedesmal 21,2 g *Benzaldehyd* in 50 ccm 95%ig. A. in Ggw. von 0,1725 g *Pt-Oxyd* der katalyt. Hydrierung unterworfen u. hierbei die Geschwindigkeit der H-Aufnahme gemessen. Das primäre Reaktionsprod. war *Benzylalkohol*, nur in wenigen Fällen wurde daneben etwas Toluol erhalten. — Mit reinem Katalysator setzte die Rk. schnell ein, ließ aber bald nach, so daß nach 180 Min. nur ca. 10% der berechneten Menge H (1 Mol.-Äquivalent) aufgenommen waren; von diesen waren 60% in den ersten 5 Min. aufgenommen. Die Aktivität des Katalysators konnte durch Schütteln mit Luft wieder hergestellt werden, nahm dann aber bei weiterer Hydrierung wieder schnell ab. — In Ggw. von 0,1 Millimol. FeCl_3 nahm die Aktivität des Katalysators nicht ab; in ca. 25 Min. war die Rk. beendet. Wird der Katalysator lange Zeit zur Red. von Aldehyd benutzt, nimmt seine Aktivität langsam bis zum Verschwinden ab; durch Schütteln der Mischung mit Luft wird die Aktivität mehr oder weniger vollständig wieder hergestellt. Wird zu einem vollständig verbrauchten Katalysator FeCl_2 oder FeCl_3 zugesetzt, bleibt er zunächst inakt.; erst durch Schütteln mit Luft wird er wieder akt. Kleine Mengen FeCl_2 verkleinern die Induktionsperiode. Der Einfluß verschiedener Zusätze auf die Wirksamkeit des FeCl_2 -Beschleunigers wurde untersucht. Große Mengen HCl vermindern die Wirksamkeit, NaNO_3 u. NaCl haben wenig Einfluß, NaNO_2 verlängert die Induktionsperiode u. unterdrückt den Hauptteil der Rk. — Fe_2O_3 wirkte ebenfalls beschleunigend, doch waren die Ergebnisse unregelmäßig. Im günstigsten Falle wurden fast die Wrkkg. von FeCl_2 oder FeCl_3 erreicht. Während der Hydrierung erfolgte keine Farbänderung des Fe_2O_3 , demnach bleibt das Fe hauptsächlich im dreiwertigen Zustand. — $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (10 Millimol.) verursachte zuerst beträchtliche Beschleunigung, die Geschwindigkeit fiel aber schnell ab. Durch Schütteln mit Luft erfolgte keine Reaktivierung, jedoch auf Zusatz von HCl (fast vollständig). — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ verhält sich dem $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ähnlich. — *Ferriacetat* (0,1 Millimol.) wirkte stark beschleunigend; nach 10 Min. waren 0,9 Mol.-Äquivalent H aufgenommen; die Reaktionsgeschwindigkeitskurve war bis zu diesem Punkte prakt. geradlinig. Zusatz kleinerer u. auch größerer Mengen *Ferriacetat* erwies sich als weniger wirksam. — Mit FeSO_4 war das Maximum der Beschleunigung ebenfalls bei 0,1 Millimol.; größere Mengen bis zu 1 Millimol. haben keinen weiteren Einfluß auf die Geschwindigkeit. — Mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ war die Rk. bei 0,1 u. 1 Millimol. unvollständig, bei 10 Milli-

mol. wurde Toluol erhalten. — Bei Zusatz von metall. *Fe* zu der Lsg. des Benzaldehyds war die Red. in 80 Min. zu 95% durchgeführt; weitere Red. fand nicht statt. — *Mn*-, *Ni*- u. *Co*-Acetate u. -Chloride zeigen alle beschleunigende Wrkg.; im Falle der *Mn*- u. *Co*-Acetate war diese fast so groß wie die durch *Fe*-Salze hervorgerufene. Die Acetate waren wirksamer als die entsprechenden Chloride. Die Reihenfolge der Wirksamkeit war für die Acetate $Mn > Co > Ni$, für die Chloride $Co > Ni > Mn$. Die größte Wirksamkeit ergab sich für die Salze bei Anwendung von 0,1 Millimol., größere Zusätze (bis zu 1 Millimol.) hatten meist keinen weiteren Einfluß. — TiO_2 (0,0098 g) war ohne Einfluß. — V_2O_5 wirkt wenig aber doch meßbar beschleunigend. — $CrCl_3$ hat fast dieselbe Wirksamkeit wie *Co*. — Na_2CrO_4 (0,1 Millimol.) erwies sich als ziemlich starker Beschleuniger, bei Anwendung von 1 Millimol. wurde die Red. des *Pt*-Oxyds verhindert u. die Rk. fast vollständig unterdrückt. — $CuCl_2$ wirkte hemmend, *Cu*-Acetat schwach beschleunigend. — *Zn*-Acetat (1 Millimol.) wurde als starkes Katalysatorgift für die Hydrierung mit Edelmetallkatalysatoren erkannt, während es bei Anwendung von 0,1 Millimol. stark beschleunigend wirkte. 0,01 Millimol. hatten keinen Einfluß. — MoO_3 , $AgNO_3$, W_2O_5 , *Na*-Chloroiridat u. *Au*-Chlorid hatten keinen oder nur wenig Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. — *Pd* u. *Os* wirkten beschleunigend. — *Hg*- u. *Pb*-Acetat sind in größerer Konz. (1 Millimol.) gefährliche Katalysatorgifte; 0,1–0,6 Millimol. unterdrücken die Rk. nur teilweise. — *Uranylacetat* erwies sich als beträchtlicher Beschleuniger. — Die Alkalien sind durchweg Beschleuniger. Geringe Konz. von *NaOH* waren ohne Einfluß; in Ggw. von 1 Millimol. war die Rk. in 20 Min. zu 90% vollendet; höhere Konz. hatten keinen weiteren Einfluß. Ähnliches Verh. zeigten *KOH*, $Ba(OH)_2$, Na_2CO_3 u. *CaO*; die Unterschiede waren nur graduell. — $AlCl_3$ (0,1–1 Millimol.) war ohne Einfluß. — *NaCl*, *NaBr* u. *NaJ* verlängerten die Induktionsperiode (bei Ggw. von 10 Millimol.) auf 9, 10 u. 50 Min. Ein weiterer Einfluß war nicht festzustellen. *NaJ* wirkt als schwaches Katalysatorgift. — $NaNO_3$ wirkte verlangsamernd; mit $NaNO_2$ (1 oder 10 Millimol.) war nach 200 Min. noch fast gar kein *H* aufgenommen. Na_2SO_4 u. $NaClO_4$ hatten wenig oder keinen Einfluß. *NaCN* wirkte als Gift, jedoch wie *Hg*- u. *Pb*-Acetat bei 0,1 Millimol. noch nicht. — Von Säuren (*HCl*, H_2SO_4 , HNO_3) hatten selbst größere Mengen (10 Millimol.) keinen Einfluß auf die Induktionsperiode oder die Reaktionsgeschwindigkeit. — Zum Schluß wird der Mechanismus der Beschleunigerwrkg. besprochen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1047–63.) ZANDER.

J. S. Pierce und Roger Adams, *Platinoyd als Katalysator in der Reduktion organischer Verbindungen*. VIII. Die Reduktion von Alkylfurylcarbinolen. (VII. vgl. vorst. Ref.). Die katalyt. Hydrierung von Alkylfurylcarbinolen mittels Platinschwarz verläuft glatt unter Aufnahme von 2,5–3 Mol. H_2 ; es entstanden in allen Fällen ziemlich große Mengen Alkyl-(tetrahydrofuryl)-carbinole, daneben unter Ringsprengung kleinere Mengen 1,2- u. 1,5-Glykole u. sehr kleine Mengen einwertiger Alkohole. Durch Zusatz von Ferrosalz ließ sich die Rk. wesentlich beschleunigen; nur beim *n*-Butylfurylcarbinol erfolgte Verzögerung. — Zur Hydrierung wurden 0,5 g. *Pt*-Oxyd in 5 ccm *W*. u. 15 ccm *A*. 2 Min. mit *H* geschüttelt, bis alles *Pt*-Oxyd red. war. Dann wurde der zu hydrierende Alkohol in alkoh. Lsg. zugesetzt u. die Red. wie üblich ausgeführt. Zur Reaktivierung des Katalysators mußte nach Ablauf jeder Stde. 10 Min. lang mit Luft geschüttelt werden. — *Äthylfurylcarbinol*, aus Furfurol u. Äthyl-MgBr, $Kp_{-1,3}$ 75–80°, $Kp_{-1,8}$ 86–89°, $n_D^{21} = 1,476$, D_4^{20} 1,044, ergab bei der Hydrierung (in 5–6 Stdn. wurden bei Ggw. von $FeSO_4$ von 25 g Ausgangsmaterial 2,5–2,7 Mol.-Äquivalente H_2 aufgenommen) ein Gemisch von Reaktionsprodd., aus dem isoliert wurden: a) *Heptanol-3*, aus der niedrigsd. Fraktion (bis 75° bei 23 mm), nicht ganz rein erhalten; b) *Äthyl-(tetrahydrofuryl)-carbinol*, aus dem niedrigstd. Anteil der zweiten Fraktion (75–83° bei 1 mm),

Kp.₇₄₅ 182—186°, farblos; möglicherweise liegt ein Gemisch beider Isomeren vor; (*Acetyl*deriv., Kp.₁₈ 97—99°); c) festes *Heptandiol-3,4*, C₇H₁₆O₂, aus dem höhersd. Anteil der zweiten Fraktion sich ausscheidende Krystalle, aus PAe. F. 96—96,5°, l. in W. u. organ. Lösungsm.; (*Di-p-nitrobenzoat*, gelbe Pyramiden aus A. + Essigester, F. 157,5—158,5°); d) fl. *Heptandiol-3,4*, aus dem höhersd. Anteil der zweiten Fraktion nach dem Abfiltrieren des festen Isomeren, Kp.₇₃₇ 205—210°, $n_D^{26} = 1,4420$, D_4^{20} 0,9457, l. in W. u. organ. Lösungsm., wird bei —8° sehr zähe, aber nicht fest; p-Nitro- u. 3,5-Dinitrobenzoylderiv. waren ölig; es besteht deshalb die Vermutung, daß noch Teile des festen Isomeren anwesend waren; e) *Heptandiol-1,5*, C₇H₁₆O₂, aus der hochsd. Fraktion, Kp.₁₈ 126—128°, $n_D^{22} = 1,4571$, D_4^{20} 0,9705, farblos, unl. in W., l. in organ. Lösungsm.; (*p-Nitrobenzoylderiv.*, gelbe Nadeln aus A., F. 82—83°). — *n-Butylfurylcarbinol*, aus Furfurol u. n-Butyl-MgBr, Ausbeute ca. 84%, farblos, Kp.₂ 100—102°, $n_D^{24} = 1,4720$, D_4^{20} 0,9914, ergab bei der Hydrierung (in 2 Stdn. waren von 25 g Ausgangsmaterial 2,6 Mol.-Äquivalente H₂ aufgenommen) ein Gemisch, aus dem isoliert wurden: a) *Dibutylcarbinol*, aus der niedrigstsd. Fraktion, Kp. 178—179°, nicht ganz rein erhalten; b) *n-Butyl-(tetrahydrofuryl)-carbinol*, C₉H₁₈O₂, aus der ersten Hauptfraktion (ca. 98° bei 1 mm), Kp._{0,5} 99—100° bei der 2. Dest., $n_D^{21} = 1,4493$, D_4^{20} 0,9428, möglicherweise liegt ein Gemisch von 2 Isomeren vor; (*Acetyl*deriv., Kp.₁₈ 120—124°, $n_D^{22} = 1,4396$, D_4^{20} 0,9682); c) festes *Nonandiol-4,5*, C₉H₂₀O₂, aus der zweiten Hauptfraktion (ca. 116° bei 0,9 mm) sich ausscheidende Krystalle, F. 124—125° aus PAe.; (*Di-p-nitrobenzoat*, aus A. + Essigester, F. 125—126°); d) fl. *Nonandiol-4,5*, aus dem Filtrat des festen Isomeren, Kp._{1,6} 120—121°, $n_D^{22} = 1,4476$, enthielt immer Anteile des festen Isomeren; e) *Nonandiol-1,5*, C₉H₂₀O₂, aus der hochsd. Fraktion (141° bei 1,8 mm), Kp._{2,7} 145—147° bei der 2. Dest., $n_D^{24} = 1,4560$, D_4^{20} 0,9370, farb- u. geruchlos; (*Di-p-nitrobenzoat*, gelbe Nadeln aus A., F. 55,5—56°). (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1098—1104.)

ZANDER.

J. W. Kern, B. L. Shriner und Roger Adams, *Platin- und Palladiumoxyde als Katalysatoren in der Reduktion organischer Verbindungen. IX. Die Reduktion von Olefinen.* (VIII. vgl. vorst. Ref.) Die verwandten Katalysatoren (PtO₂·H₂O, PdO) wurden durch Schmelzen von Platinchlorwasserstoffsäure bzw. Palladochlorid mit einem Überschuß von NaNO₃ (vgl. SHRINER u. ADAMS, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1684; C. 1924. II. 1181) hergestellt. Sie erwiesen sich als sehr wirkungsvoll für die Hydrierung der folgenden 4 Typen von Olefinen. Ein Vergleich der relativen Aktivitäten zeigt, daß PtO₂ im allgemeinen wirkungsvoller ist. — Die Olefine wurden sorgfältig gereinigt; der Reinheitsgrad spielt eine bedeutende Rolle bei der Hydrierungsgeschwindigkeit, besonders bei den Allylbenzolen. Während die Hydrierung von 20 g durch einfache Fraktionierung gereinigten Eugenols 14 Min. dauerte, war dieselbe Rk. bei sorgfältig gereinigtem Eugenol in 5 Min. beendet; beim Anethol sind die entsprechenden Zeiten 114 u. 14 Min. Durch Zusatz von FeSO₄ ließ sich die Hydrierungszeit (bei Verwendung von PtO₂) von unreinen Olefinen bedeutend verkürzen, während bei reinen Präparaten eine Verlängerung der Reaktionsdauer eintrat. Mit PdO wurden Beschleunigungen durch Ferrosalz nicht beobachtet. — Das Schema der Verss. war in fast allen Fällen das gleiche: 0,1 Mol. der zu untersuchenden Verb. wurde in 150 ccm 95%ig. A. mit H₂ unter 2—3 At. Druck bei Zimmertemp. hydriert, Katalysator 0,1 g (in einigen Fällen 0,05 g) PtO₂·H₂O oder PdO. — PtO₂ erwies sich in den meisten Fällen dem PdO überlegen; dieses Verh. ist wahrscheinlich durch das größere Adsorptionsvermögen des Pt für Äthylenverb. (nicht für H₂) zu erklären, da Pd mehr H₂ adsorbiert als Pt; bei 25° u. gewöhnlichem Druck adsorbierten 0,1 g jedes Katalysators 32,8 (Pt) u. 34 ccm H₂ (Pd); die zur Red. der Oxyde notwendigen H₂-Mengen sind 21,0 ccm (für PtO₂·H₂O) u. 17,5 ccm (für PdO); die red. Metalle enthalten demnach 11,8 (Pt)

u. 16,5 ccm H_2 (Pd). — Die untersuchten Verbb. sind 2 verschiedenen Gruppen von Olefinen entnommen: a) Olefinen, in denen die C-Atome, die die Doppelbindung einschließen, direkt mit Alkyl- oder Arylradikalen verbunden sind, b) Olefinen, in denen die Doppelbindung mit einer Carbonylgruppe konjugiert ist; a) wird eingeteilt in 1. Allyl- u. Propenylbenzole, 2. andere olefin. KW-stoffe; b) in 1. α, β -ungesätt. Ketone, 2. α, β -ungesätt. Säuren u. Ester. — Von den nichtkonjugierten Olefinen, die eine unsubstituierte —CH_2 -Gruppe enthalten, werden die in der benachbarten Gruppe monosubstituierten (CHR—CH_2) am schnellsten hydriert, bei asymm. (am gleichen C-Atom) disubstituierten (CRR'—CH_2) ist die Hydrierungszeit nur wenig länger. Bei nichtkonjugierten symm. disubstituierten Olefinen (CHR—CHR') hängt die Hydrierungsgeschwindigkeit ganz von dem Charakter der Substituenten ab, eine Methyl- u. Phenyl- (oder substituierte Phenyl-)Gruppe haben nur wenig Einfluß, bei Anwesenheit von zwei Phenylgruppen dauert die Hydrierung länger. Bei nichtkonjugierten trisubstituierten Olefinen ist die Hydrierungsgeschwindigkeit sehr verschieden. — Von den konjugierten Olefinen werden α, β -ungesätt. Ketone schnell hydriert, bei α, β -ungesätt. Säuren u. Estern wurden unregelmäßige Ergebnisse erhalten, sie werden im allgemeinen langsam hydriert. — Zum Schluß wird die Hydrierung durch Katalyse mit der durch 1. Red.-Mittel verglichen; Vff. kommen zu dem Ergebnis, daß die katalyt. Hydrierung aller Olefine wahrscheinlich durch 1,2-Addition vor sich geht.

Versuche. Folgende Tabelle gibt die Zeiten (in Min.) an, die von 0,1 Mol. Substanz zur Adsorption von einem Mol.-Äquivalent H_2 bei 25° u. 2—3 At. Druck gebraucht wurden.

	PtO ₂ ·H ₂ O		PdO	
	0,1 g	0,05 g	0,1 g	0,05 g
Eugenol	—	3,5	—	9
Safrol	—	9	—	9
i-Eugenol	—	10	—	19
i-Safrol	—	11	—	13
Anethol	—	14	—	8
Undecylensäure	1,5	2,5	17	32
Phenyläthylen	—	9	—	10
Limonen { 1. Doppelbindung	3	4	42	—
{ 2. „	6	15	240	—
Pinen	7	—	260	—
cyclo-Hexen	3,5	7	13	31
Trimethyläthylen	6	12,5	30	135
Stilben (trans)	38	—	69	—
α, α -Diphenyläthylen	10	21	14	57
α, α -Diphenyl- β -methyläthylen	153	312	—	—
Mesityloxyd	5,5	10	15	43
Benzalacetone	11	67	27	87
Benzalacetophenon (trans) (in Essigester)	181	—	480	—
β, β -Dimethylacrylsäure	7	25	173	—
Maleinsäure	18	95	18	120
Fumarsäure	630	—	101	—
Maleinsäureäthylester	19,5	41	9	13
Fumarsäureäthylester	31	—	30	—
Zimtsäure (trans)	149	—	82	—
Zimtsäureäthylester (trans)	172	—	26	—
Zimtsäure-Na-Salz (trans) (0,05 Mol.)	82	—	52	—

Die entsprechenden Dihydroverbb. wurden in allen Fällen in fast quantitativer Ausbeute u. sehr großer Reinheit isoliert. — Die Hydrierung der α,β -ungesätt. Ketone über die Aufnahme von 1 Mol.-Äquivalent H_2 hinaus verlief sehr langsam u. hielt vor der Aufnahme von 2 Mol. H_2 an; durch Ggw. von Ferrosalz konnte die Aufnahme des zweiten Mol. H_2 beschleunigt werden. Aus Benzylaceton wurde so *Phenyl-1-butanol-3*, Kp.₁₇ 120—122°, $n_D^{17} = 1,513$, durch Fortsetzung der Hydrierung bis zur Aufnahme von 4 Mol.-Äquivalenten H_2 *cyclo-Hexyl-1-butanol-3* erhalten, Kp.₁₈ 115—116°, $n_D^{17} = 1,466$. Ebenso ließ sich Benzalacetophenon unter Aufnahme von 4 Mol.-Äquivalenten H_2 hydrieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1147—58. Urbana, Univ. of Illinois.) ZANDER.

P. Leone und A. Braicovic, *Über Organometallverbindungen des Aluminiums. II. Einwirkung von Ketonen.* (I. vgl. LEONE, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 497. [6] 1. 229; C. 1925. I. 2067. 2436.) Auf Ketone wirken die Organometal-Verbb. einfach als energ. Kondensationsmittel, indem sie den Ketonen W. entziehen u. selber durch die Einw. des W. in Al_2O_3 u. den dem an Metall gebundenen Radikal entsprechenden KW-stoff zerfallen. Die Ketone wurden in ungesätt. Ketone oder aromat. KW-stoffe übergeführt. Die Rk. zwischen *Äthyl-Al-Jodid* u. *Aceton* ergab Äthan u. *Mesityloxyd* neben anderen Reaktionsprodd. Mit *i-Amyl-Al-Jodid* u. *Aceton* wurden *i-Pentan* u. *Mesityloxyd* erhalten. *Äthyl-Al-Jodid* u. *Acetophenon* ergaben *Triphenylbenzol*, F. 174°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 567—69. 1924.) ZANDER.

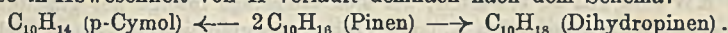
George Thompson, *Über eine Synthese der p-Mercaptobenzoesäure.* (Vgl. SMILES u. HARRISON, Journ. Chem. Soc. London 121. 2022; C. 1923. I. 1429.) *p-Dithiobenzoesäure*. *p*-Aminobenzoesäure wird diazotiert u. die Lsg. langsam in eine alkal. Na_2S_2 -Lsg. einfließen gelassen (Temp. nicht über 5°). Nach Beendigung der N-Entw. wird die gelbe Lsg. filtriert u. angesäuert. Amorphes Pulver, das oberhalb 290° verkohlt. — *p-Mercaptobenzoesäure*, $C_7H_6O_2S$. Die vorige Verb. wird in wenig konz. Sodalsg. gel., 2 Tage mit Fe-Pulver gekocht, filtriert, das Filtrat mit NaOH gekocht, wieder filtriert u. mit Säure gefällt. Zur Reinigung wird das Prod. in viel Chlf. gel., filtriert, eingeengt u. das ausgeschiedene gelbe Pulver im Vakuum sublimiert. Platten, F. 219°, die nochmals aus Chlf. umgel. werden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T 196.) LINDENBAUM.

H. Möller, *Der Krystallhabitus von Salol und seine Abhängigkeit von der Temperatur.* Der Habitus des Salols ändert sich mit der Temp. derart, daß mit dem Steigen der letzteren eine Vermehrung von Flächen eintritt. Das Salol zeigt den größten Flächenreichtum zwischen 38,9 u. 40°. Vf. arbeitet mit folgender Apparatur: Ein Reagenzglas mit Salol wird im Wasserthermostaten auf 0,04° konstant gehalten. Hat die Schmelze die Temp. des Bades angenommen (Prüfung durch thermoelekt. Messungen), so wird mit einem gezüchteten, 0,3 mm großen Krystall geimpft, der durch langsames Drehen in der Schmelze schön ausgebildete Flächen erhielt, die dann gemessen wurden. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. Abt. A. 1925. 131—43.) ENSZLIN.

G. Friedel, *Über den Anisal-p-aminozimtsäureäthylester.* Vf. beschreibt die verschiedenen mesomorphen Erscheinungsformen des *Anisal-p-aminozimtsäureäthylesters*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 892—95.) FRANKENBURGER.

N. Zelinsky, *Über die irreversible Katalyse der ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe.* 4. Mitt. *Kontaktumwandlung des α -Pinen, ein Beitrag zur Kenntnis des Dihydropinens.* (3. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 57. 2058; C. 1925. I. 371.) Die bisherigen Unterss. über die irreversible Katalyse von nicht vollständig hydrogenisierten aromat. KW-stoffen werden auf bicycl. KW-stoffe ausgedehnt. Ein *l- α -Pinen* (Kp. 155,5—156,5°, $[\alpha]_D = -37,76^\circ$, $n_D^{17,5} = 1,4675$) wurde bei 190—200° im CO_2 -Strom über Asbest (—Pd) geleitet. Das pinenfreie Katalysat hatte dieselbe

Elementarzus. wie Pinen, die opt. Drehung war geringer, n höher, D . ungefähr gleich der des Pinens. Durch Behandlung mit rauchender H_2SO_4 (7%) wurde *Cymol* entfernt; der Rückstand erwies sich als *Dihydropinen*, Kp. 166,5—167,5°, D^{18}_D 0,8467, $n_D^{18} = 1,4589$. Diese Daten erwiesen sich sehr ähnlich denen eines Dihydropinens, das nach SABATIER u. SENDERENS aus Pinen erhalten wurde. Beide sind deshalb als ident. zu betrachten. Ein Vers. mit reinem Pinan zeigte, daß dieses mit rauchender H_2SO_4 kaum in Lsg. geht. — *d*-Pinen aus russ. Terpentinöl (Kp. 155,5—156°, D^0 0,8754, $[\alpha]_D = +23,7^\circ$) ergab bei der Katalyse unter gleichen Bedingungen dieselben Prodd. wie l-Pinen. — Wurde das Katalysat nochmals, aber in Ggw. von H über Pd geleitet, so wurden Dihydropinen u. *Menthan* erhalten; auffallend war, daß das Gemisch von beiden innerhalb eines Grades (169 bis 170°, korr.) übergang, obgleich ihre Kpp. ziemlich weit auseinanderliegen. Die Katalyse in Abwesenheit von H verläuft demnach nach dem Schema:

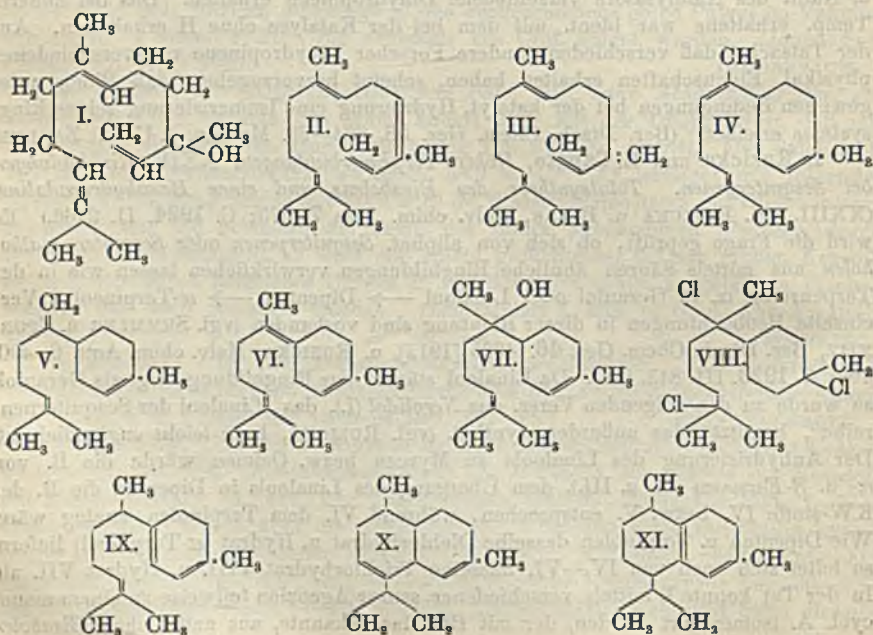


Es liegt hier demnach ein experimentell bewiesener Fall vor, daß bei der Katalyse eine Formänderung des Mol. auftritt; das bicycl. System des Pinens geht durch die Kontaktwrkg. unter H_2 -Abspaltung in die monocycl. Form eines aromat. KW-stoffs (Cymol) über, während gleichzeitig ein benachbartes Mol. den abgeschiedenen H_2 unter B. von Dihydropinen aufnimmt. — Bei der Katalyse in Ggw. von H bleibt die bicycl. Struktur des Pinens erhalten, es wurde nur Dihydropinen, kein Menthan erhalten. Die Hydrierung von l- α -Pinen über Pd-Asbest bei 195—200° ergab ein Katalysat mit dem $n_D^{20,5} = 1,4576$; dieser Wert blieb bei nochmaligem Überleiten bei 155° konstant; Kp.₇₆₈ 169—170°, $D^{18,5}_D$ 0,8453, $[\alpha]_D = -10,41^\circ$, $M_D = 44,57$ (berechnet für $C_{10}H_{18}$ 43,93), Inkrement der Mol.-Refr. 0,64. — Hydrierung von d-Pinen aus griech. Terpentinöl (Kp.₇₆₄ 155,5—156°, $n_D^{17,5} = 1,4670$, $[\alpha]_D = 47,57$) bei 157—158° über Pd ergab ein Katalysat vom $n_D^{18,5} = 1,4531$, Kp. 169—169,5°, korr., $D^{18,5}_D$ 0,8351, $[\alpha]_D = 2,63^\circ$, $M_D = 44,73$, Inkrement der Mol.-Refr. 0,80. — Bei der Hydrierung werden also je nach Temp. u. Natur des Katalysators verschiedene Dihydropinene erhalten. Das bei höherer Temp. erhaltene war ident. mit dem bei der Katalyse ohne H erhaltenen. Aus der Tatsache, daß verschiedene andere Forscher Dihydropinene von verschiedenen physikal. Eigenschaften erhalten haben, scheint hervorzugehen, daß Pinen unter gewissen Bedingungen bei der katalyt. Hydrierung eine Isomerisierung seines Ring-systems erleidet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 864—69. Moskau, I. Univ.) ZANDER.

L. Ruzicka und E. Capato, *Höhere Terpenverbindungen. XXIV. Ringbildungen bei Sesquiterpenen. Totalsynthese des Bisabolens und eines Hexahydrocadalins.* (XXIII. vgl. RÜZICKA u. BALAS, Helv. chim. Acta 7. 875; C. 1924. II. 2466.) Es wird die Frage geprüft, ob sich von aliphat. *Sesquiterpenen* oder *Sesquiterpenalkoholen* aus mittels Säuren ähnliche Ringbildungen verwirklichen lassen wie in der Terpenreihe (z. B. Geraniol oder Linalool \rightarrow Dipenten \rightarrow α -Terpineol). Einzelte Beobachtungen in dieser Richtung sind vorhanden (vgl. SEMMLER u. SPORNITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 46. 4025 [1913], u. RÜZICKA, Helv. chim. Acta 6. 490. 498; C. 1923. III. 843. 844). Da Linalool stärker zur Ringbildung neigt als Geraniol, so wurde zu den folgenden Verss. das *Nerolidol* (I), das „Linalool der Sesquiterpenreihe“, benutzt, das außerdem synthet. (vgl. RÜZICKA, l. c.) leicht zugänglich ist. Der Anhydrierung des Linalools zu Myrcen bezw. Ocimen würde die B. von α - u. β -Farnesen (II. u. III.), dem Übergang des Linalools in Dipenten die B. der KW-stoffe IV. bezw. V. entsprechen, während VI. dem Terpinolen analog wäre. Wie Dipenten u. Terpinolen dasselbe Dichlorhydrat u. Hydrat (α -Terpineol) liefern, so leitet sich auch von IV.—VI. dasselbe Trichlorhydrat VIII. u. Hydrat VII. ab. In der Tat konnte I. mittels verschiedener saurer Agenzien teilweise zu einem monocycl. A. isomerisiert werden, der mit HCl das bekannte, aus natürlichem *Bisabolens*

erhältliche Trichlorhydrat liefert. Das aus diesem totalsynthet. gewonnenen *Bisabolen-trichlorhydrat* regenerierte Bisabolen erwies sich als ident. mit dem Naturprod. In dem monocycl. Alkohol dürfte wohl das α -*Bisabolol* (VII.), im natürlichen wie im synthet. Bisabolen ein Gemisch von IV., V. u. VI. vorliegen, die als α -, β - u. γ -Bisabolen unterschieden werden. Die Zahl dieser KW-stoffe vermehrt sich bei Annahme einer *i*-Propenylgruppe am Ende der Seitenkette um weitere 3; sämtliche Formen liefern dasselbe Chlorhydrat VIII.

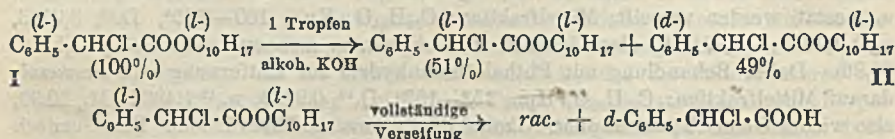
Noch eine weitere Stütze für die Richtigkeit der aus Analogiegründen angenommenen Konfiguration des Bisabolens konnte gewonnen werden. Wie sich Dipenten bei energ. Einw. von Säuren schließlich zu α -Terpinen (gemischt mit γ -Terpinen) isomerisiert, d. h. unter Wanderung der dem Ring benachbarten Doppelbindung in den Ring hinein, so wäre aus IV. u. V. unter Zwischenbildung von VI. der KW-stoff IX. zu erwarten, der sich allerdings infolge der günstigen Lage der Doppelbindungen sofort zu X. oder XI. isomerisieren würde. Tatsächlich wurde ein *Hexahydrocadalin* gewonnen, das in seinen physikal. Eigenschaften den natürlichen Prodd. völlig entspricht. Es lieferte zwar kein kristallisiertes Dichlorhydrat, das auf Cadinen (X.) hätte schließen lassen, wurde aber bei der Dest. mit S in ähnlicher Ausbeute (ca. 30%) wie die natürlichen Prodd. zu *Cadalin* dehydriert, das durch Pikrat u. Styphnat identifiziert wurde. — Durch diese Totalsynthese eines Hexahydrocadalins findet zugleich die von Ruzicka u. Stoll (Helv. chim. Acta 5. 930; C. 1923. I. 591) aufgestellte Arbeitshypothese über den Aufbau der natürlichen Sesquiterpenverbb. aus der regelmäßigen Dreisoprenkette eine experimentelle Begründung. Es ist weiter wahrscheinlich, daß die Pflanzensäuren mit Hilfe von Katalysatoren schon bei tieferer Temp. die aliph. Sesquiterpenkörper in die cycl. Isomeren überzuführen vermögen. Schließlich ist man durch diese Isomerisierungsrrk. in der Sesquiterpenreihe zu einem analogen Zusammenhang zwischen den aliph., mono-, bi- u. tricycl. Verbb. gelangt wie in der Terpenreihe zwischen den aliph., mono- u. bicycl. Verbb. — Durch einen besonderen Vers.



mit I. wurde noch festgestellt, daß sich Bisabolen nicht schon beim Sättigen äther. Lsgg. aliph. Sesquiterpenkörper mit HCl bildet, der übliche Nachweis desselben demnach zuverlässig ist.

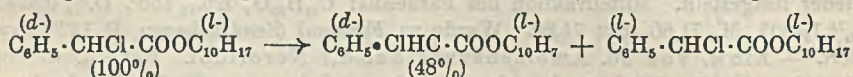
Einw. von Eg.-H₂SO₄ auf Farnesen. 31 g Farnesen (II. u. III., Kp.₁₂ ca. 125°, D.₄²⁰ 0,8410, n_D²⁰ 1,4836, M_D 69,34 statt 69,61) aus synthet. I. (vgl. Ruzicka, l. c.) werden mit 100 ccm Eg. u. 0,5 g H₂SO₄ 15 Stdn. geschüttelt, in W. gegossen, ausgeäthert, mit NaOH gereinigt u. unter 1 mm dest. Die Hauptmenge ist noch unverändert, der höher sd. Teil ist ein Acetat. Der unveränderte KW-stoff wird so lange weiter mit Eg.-H₂SO₄ behandelt, bis sich kein Acetat mehr bildet. Zurückgewonnenes *Sesquiterpen*: C₁₅H₂₄, Kp.₁₂ 120—122°, D.₄¹⁵ 0,8906, n_D¹⁵ 1,4938, M_D 66,65 statt 66,14 für $\overline{\text{F}}$. Acetat (nicht ganz rein): C₁₇H₂₈O₂, Kp._{0,5} 120°, D.₄¹⁶ 0,9221, n_D¹⁶ 1,4781. Mit alkoh. KOH verseift zum *Sesquiterpenalkohol*, dickes Öl, Kp._{0,5} 105 bis 110°; mittlere Fraktion: C₁₅H₂₆O, D.₄¹⁷ 0,9093, n_D¹⁷ 1,4871, M_D 70,25 statt 69,86 für $\overline{\text{F}}$. Dürfte hauptsächlich aus α -*Bisabolol* (VII.) bestehen. Gibt mit HCl-Gas in Ä. *Bisabolenrichlorhydrat*, C₁₅H₂₇Cl₃ (VIII.), Blättchen aus CH₃OH, F. 79—80°. — Einw. von Eg.-H₂SO₄ auf d,l-Nerolidol. 100 g I. werden mit 300 g Eg. u. 1,5 g H₂SO₄ 15 Stdn. geschüttelt u. wie oben aufgearbeitet. Unter 12 mm erhält man mehrere Fraktionen zwischen 110 u. 175°. Die bis 135° sd. Teile sind Sesquiterpene; Mittelfraktion: C₁₅H₂₄, Kp.₁₂ 122—125°, D.₄¹⁸ 0,8475, n_D¹⁸ 1,4869, M_D 69,28, also wesentlich *Farnesen* (II. u. III., M_D 69,61). Die über 140° sd. Teile (Alkohol u. Acetat) werden verseift; Mittelfraktion: C₁₅H₂₆O, Kp.₁₂ 160—165°, D.₄¹⁸ 0,9163, n_D¹⁸ 1,4973, M_D 71,01, also Gemisch von aliph. u. monocycl. Prod. (M_D 71,59 u. 69,86). Daher Behandlung mit Phthalsäureanhydrid zur Entfernung von *Farnesol*; darauf Mittelfraktion: C₁₅H₂₆O, Kp.₁₂ 153—157°, D.₄¹⁸ 0,9133, n_D¹⁸ 1,4932, M_D 70,90, also wieder Gemisch; der aliph. Alkohol dürfte unverändertes I. sein. Das Gemisch liefert mit HCl-Gas in Ä. VIII., enthält demnach VII. — Einw. von k. Ameisensäure auf d,l-Nerolidol. 100 g I. werden mit 200 g 90%ig. CH₂O₂ 15 Stdn. geschüttelt u. wie oben aufgearbeitet. Der Verlauf der Rk. ist fast der gleiche wie im vorigen Abschnitt. Die Sesquiterpene bestehen aus II. (III.) u. wenig IV. bis VI., die Alkohole hauptsächlich aus VII. u. *Farnesol*, deren Trennung mit Phthalsäureanhydrid gelingt. Mittelfraktion von VII.: C₁₅H₂₆O, Kp.₁₂ 154—156°, D.₄¹⁸ 0,9216, n_D¹⁸ 1,4939, M_D 70,17 statt 69,86. Die B. von reichlich VIII. wurde wieder festgestellt. Mittelfraktion des *Farnesols*: C₁₅H₂₆O, Kp.₁₂ 156°, D.₄¹⁸ 0,8945, n_D¹⁸ 1,4897, M_D 71,80 statt 71,60. Wurde zu *Farnesal* (Semicarbazon, F. 132°) oxydiert. — Einw. von sd. Ameisensäure auf d,l-Nerolidol. 150 g I. werden mit 300 g 90%ig. CH₂O₂ nach mehrstd. Stehen 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht u. wie oben aufgearbeitet. Erhalten nur 40 g eines unter 12 mm bei 110—135° sd. Oles, der Rest ist zu hochsd. Prodd. polymerisiert worden. Von dem Sesquiterpengemisch wurden zwei Fraktionen untersucht: C₁₅H₂₄, Kp.₁₂ 115—116° u. 125—126°, D.₄¹⁵ 0,9091 u. 0,9160, n_D¹⁵ 1,5022 u. 1,5089, M_D 66,31 u. 66,55. Beide bestehen also aus bicycl. KW-stoff (M_D 66,14), *Hexahydrocadalin* (X. u. XI.) Weiteres Kochen mit alkoh. H₂SO₄ verändert die Prodd. nicht mehr. — Einw. von HCl auf d,l-Nerolidol. Eine äther. Lsg. von I. wird unter Eiskühlung mit HCl-Gas gesätt. Nach 2tägigem Stehen hinterläßt der Ä. im Vakuum ein rotbraunes Öl, das im Eiskeller Krystalle abscheidet. Diese werden auf Ton abgepreßt u. sind wahrscheinlich *Farnesentetrachlorhydrat*, C₁₅H₂₈Cl₄. Blättchen aus CH₃OH, F. 50—51°. Da der HCl schwer völlig abspaltbar ist, konnte der KW-stoff daraus nicht unverändert regeneriert werden. — *Synthet. Bisabolen*, C₁₅H₂₄. Aus synthet. VIII. (vgl. oben) mit Na-Acetat in sd. Eg. (24 Stdn.). Kp.₁₂ 133—134°, D.₄²¹ 0,8717, n_D²¹ 1,4923, M_D 67,99 statt 67,87. — Aus *Opopanaxöl* (SCHIMMEL & Co.) wurde eine Sesquiterpenfraktion vom Kp.₁₂ 110—140° abgeschieden, die ebenfalls VIII. lieferte. (Helv. chim. Acta 8. 259—74. Zürich, Techn. Hochsch.) LINDENBAUM.

Alex. McKenzie und Isobel Agnes Smith, *Über asymmetrische katalytische Racemisation*. In Weiterführung früherer Unterss. über katalyt. Racemisation (vgl. Journ. Chem. Soc. London 125. 1532; C. 1924. II. 1917) zeigen Vf., daß der *l*-Bornylester der *d,l*-Phenylchloroessigsäure beim Umkrystallisieren aus rektifiziertem A. eine Spaltung erfährt, wodurch die Darst. der *l*-Bornylester der *d*- bzw. *l*-Säure ermöglicht wird. Da eine arom. Gruppe u. ein H-Atom, das zudem in α -Stellung zur Carboxylgruppe steht, sich direkt am asym. C-Atom befinden, war zu erwarten, daß die sich bei der Hydrolyse des Bornylesters bildende Säure nicht opt. reine *l*-Phenylchloroessigsäure sein würde, die in alkoh. Lsg. bei $c = 2,002$ das hohe Drehvermögen von $[\alpha]_D = -155,8^\circ$ besitzt. Man erhält jedoch eine rechtsdrehende Säure ($c = 9,826$, $[\alpha]_D = +1^\circ$). Der ursprüngliche *l*-Bornylester der *l*-Phenylchloroessigsäure weist bei $c = 1,2816$ $[\alpha]_D = -98,7^\circ$ auf. Mit der Hälfte der erforderlichen Menge absol. KOH verseift, so zeigt der zurückgewonnene, nicht hydrolysierte Teil des Esters nur $[\alpha]_D = -31,9^\circ$, entsprechend einem Gemisch von 51% *l*-Bornyl-*l*-phenylchloroacetat mit 49% *l*-Bornyl-*d*-phenylchloroacetat. Dasselbe Gemisch wird erhalten durch Zufügen eines einzigen Tropfens alkoh. KOH zu einer alkoh. Lsg. von *l*-Bornyl-*l*-phenylchloroacetat. Die katalyt. Racemisation verläuft am Anfang äußerst schnell. Unter Berücksichtigung des Umstands, daß I sich rascher bildet als II u. daher auch rascher der Hydrolyse unterliegt, wird die Umwandlung durch folgendes Schema gedeutet:

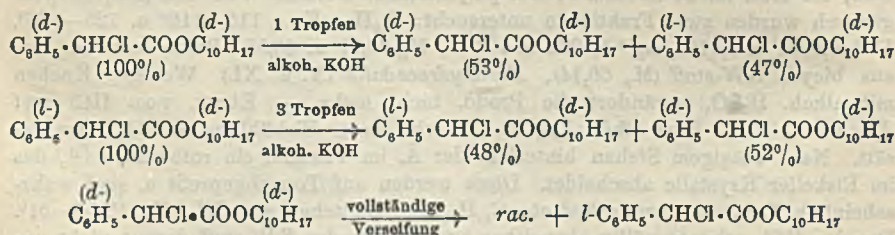


Zum Unterschied vom *l*-Bornylester dreht die aus dem *l*-Menthylester der *l*-Phenylchloroessigsäure gewonnene Säure schwach links. Während die Katalyse des *l*-Bornylesters zu einem Gemisch fast gleicher Mengen der Diastereoisomeren führt, ist beim *l*-Menthylester der Ester der *l*-Säure im Überschuß.

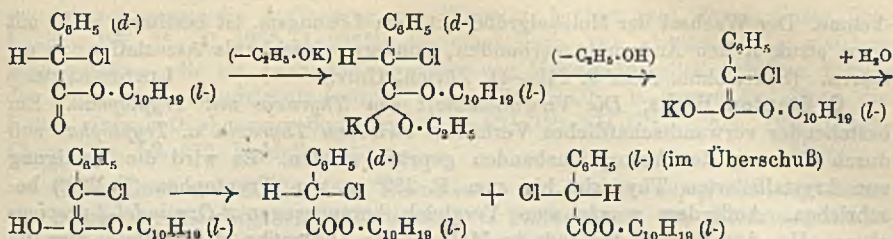
Deutlich ist die katalyt. Racemisation beim *l*-Bornylester der *d*-Phenylchloroessigsäure ($[\alpha]_D = +38,6^\circ$, $c = 1,3972$). Durch 3 Tropfen alkoh. Alkali erfolgt Drehungswechsel von $\alpha_D = +1^\circ$ nach links bis $-0,95$, u. Umwandlung nach:



Beim *d*-Bornylester der *rac.* Phenylchloroessigsäure boten sich folgende Verhältnisse:



Die *rac.* Phenylbromoessigsäure mit *l*-Borneol esterifiziert, ergab den Ester der *l*-Säure in reiner Form mit $[\alpha]_D = -95,8^\circ$, welcher Wert durch 3 Tropfen alkoh. KOH innerhalb 3 Stdn. auf -28° fiel. Durch vollständige Verseifung geht *l*-C₆H₅·CHBr·COOC₁₀H₁₇ (*l*) in *rac.* C₆H₅·CHBr·COOH über. Bei dem *d*-Phenylchloroessigsäure-*l*-menthylester ergibt sich folgendes Bild:



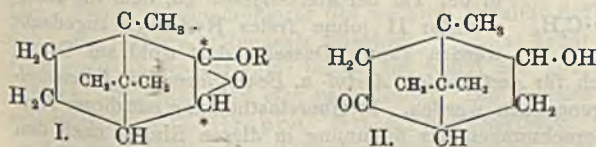
Demnach muß die *l*-Menthylgruppe einen richtenden Einfluß auf die Desmotropie ausüben. In vorliegendem Fall ist der im Überschuß resultierende Ester nicht ident. mit dem ursprünglichen, sondern diastomer, ein Beispiel für die asymm. katalyt. Racemisation, womit Vf. die Verwandlung eines diastomeren Esters in ein Estergemisch bezeichnen, in welchem ein Diastomeres überwiegt, nachdem das Gleichgewicht unter dem Einfluß von alkoh. KOH eingestellt war. Ein Gegensatz hierzu ist zum Beispiel der *l*-Mandelsäureäthylester, bei dem die Äthylgruppe nicht asymm. wirkt (symm. katalyt. Racemisation). Unter Ausnutzung des richtenden Einflusses einer opt.-akt. Terpengruppe können Gemische gleicher Mengen von diastereoisomeren Estern quantitativ in ein Gemisch ungleicher Mengen derselben verwandelt werden, wie Verss. mit den obigen Säuren darlegten.

Versuchssteil. *l*-Phenylchloroessigsäure-*l*-bornyl-ester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{COOC}_{10}\text{H}_{17}$, Nadeln, F. 97,5–98,5° (aus A.); $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -98,7$ (in A.). — *l*-Bornyl-*d*-phenylchloroacetat, Nadeln, F. 53–54° (aus A.); $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = +38,6^{\circ}$ (in A.). — *d*-Bornyl-*d*-phenylchloroacetat, Nadeln, F. 97,5–98,5° (aus A.); $[\alpha]_{\text{D}}^{14,5} = +99,1^{\circ}$ (in A.). — *d*-Bornyl-*l*-phenylchloroacetat, Nadeln, F. 53–54° (aus A.); $[\alpha]_{\text{D}}^{14,581} = -44,8^{\circ}$ (in A.). — *l*-Bornyl-*l*-phenylbromoacetat, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COOC}_{10}\text{H}_7$, Nadeln, F. 91,5–92,5° (aus A.), $[\alpha]_{\text{D}}^{13,5} = -95,8^{\circ}$ (in A.). — Ausführliche Daten über die verschiedenen Versuchsreihen der Hydrolysen, Spaltungen, katalyt. Racemisation u. der asymm. Wrkg. des alkoh. KOH auf rac. Gemische siehe die Tabellen im experimentellen Teil des Originals. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 894–908. Dundee [Schottland], St. Andrews-Univ.)

HORST.

P. Karrer und Noritaka Takashima, *Zur Konstitution und Molekülgröße der Oxycampher*. Der durch Red. von Campherchinon entstehende α -Oxycampher liefert schon mit 7%ig. methylalkoh. HCl bei gewöhnlicher Temp. den Methyläther, der schon mit k. HCl zu einem mit α -Oxycampher isomeren β -Oxycampher verseift wird. Letzterer wird wieder zu demselben Methyläther zurückmethyliert. Diese Erscheinungen sowie der Umstand, daß der Methyläther keine Carbonylrkk. zeigt, veranlassen Vf., ihn als Cycloacetal (I., R = CH₃) zu formulieren. α - u. β -Oxycampher würden dann die Formel II. (R = H) besitzen u. sich durch Konfigurations-

änderung an den gesterten C-Atomen unterscheiden. Während der Methylierung des α -Oxycamphers oder bei der Verseifung des Methyläthers findet Konfigurations-

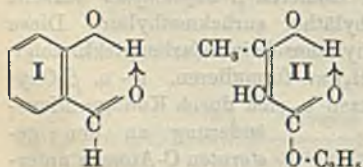


änderung statt. — Mol.-Gew.-Bestst. zeigten, daß α - u. β -Oxycampher in CHBr_3 dimolekular, in Bzl. etwas höher als monomolekular, der Methyläther in CHBr_3 , Bzl. u. Campher dimolekular auftreten. *p*-Oxycampher (II., vgl. BREDT u. GOEB, Journ. f. prakt. Chem. 101. 273; C. 1921. III. 471) zeigt in Bzl. einfaches, in CHBr_3 2 $\frac{1}{3}$ –3-faches Mol.-Gew. — α - u. β -Oxycampher gehören zweifellos — wie die polymeren Kohlenhydrate — in die Gruppe polymerer Oxyaldehyde bezw.

-ketone. Der Wechsel der Molekelgröße mit dem Lösungsm. ist bestimmt nicht mit einer strukturellen Änderung verbunden, sondern einfach als Assoziation zu erklären. (Helv. chim. Acta 8. 242—44. Zürich, Univ.) LINDENBAUM.

C. Stanton Hicks, *Die Verwandtschaft von Thyroxin mit Tryptophan*. Ein bestehendes verwandtschaftliches Verhältnis zwischen Thyroxin u. Tryptophan soll durch Messung der Absorptionsbanden geprüft werden. Es wird die Reinigung von kristallisierten Thyroxin bis zum F. 250° u. von Tryptophan (F. 289°) beschrieben. Außerdem wurde zum Vergleich herangezogen 2-Oxy-indol-3-propionsäure. Um den Einfluß des Jods im Mol. auf die Absorption zu ermitteln, war die Darst. von Jodtryptophan angestrebt, aber bis jetzt keine einheitliche Verb. erhalten worden. Dafür wurde Jodisatin vom F. 264,5—265,5° dargestellt u. mit Isatin im opt. Verb. verglichen. — Die Ultraviolettspektren von Thyroxin, Tryptophan u. 2-Oxy-indol-3-propionsäure zeigen bestimmte gemeinsame Eigentümlichkeiten. Alle 3 Spektren weisen 2 Hauptbanden auf (Kurvenbilder im Original). Die Absorptionskoeffizienten sind im Gebiet von 2500—3300 Å. von gleicher Größenordnung u. liegen im gleichen Teil innerhalb 700 Å. In Thyroxin sind die Banden mehr gegen Rot gelagert u. werden durch J weiter (u. zwar die beiden Banden in verschiedenem Maß) gegen Rot verschoben. Die dem Indoltypus entsprechende 2. Bande konnte in Thyroxin u. den anderen Vergleichsverb. nachgewiesen werden. Inbezug auf Wellenlänge u. Absorptionskoeffizient deuten die Einflüsse der Jod-Substitution auf verwandte Beziehungen. Die Absorptionskurven berechtigen zu dem Schluß, daß das Indolskelett in dem Mol. der Thyroxins vorhanden ist. Einer weiteren Unters. soll vorbehalten sein, ob der Indoltypus der Kurven auch dann erhalten bleibt, wenn der Bzl.-Ringanteil des Mol. reduziert wird. (Journ. Chem. Soc. London 127. 771—76. Cambridge, Univ.) HORST.

Nevil Vincent Sidgwick, *Die Struktur der Enolformen von β -Ketoestern und β -Diketonen*. Wie früher schon für orthosubstituierte Phenole die Teilnahme der OH-Gruppe an einer „chelaten“ „krebsscherartigen“ Ringbildung (I) dargestellt wurde (vgl. SIDGWICK u. CALLOW, Journ. Chem. Soc. London 125. 527; C. 1924. II. 2732), so kann auf Grund ähnlicher Überlegungen auch für die Enolformen der β -Diketone u. β -Ketoester die gleiche Konst. angenommen werden. Zum Vergleich können nur die isomeren Ketone herangezogen werden, da es nicht möglich ist, das „chelate“ Enol mit einem Enol zu vergleichen, bei dem die OH-Gruppe frei ist. Wenn das Enol keinen Ring bildet, müßte es wie eine Hydroxylverb. einen höheren Kp. haben als das Keton u. in hydroxylhaltigen Lösungsmm. löslicher sein. Liegt eine chelate Ringbildung vor, dann ist der Kp. tiefer u. die Löslichkeit in W. geringer u. in nicht polaren Fl. größer als bei dem entsprechenden Keton. Dies trifft in der Tat bei *Acetessigester* zu, dem die Ringstruktur II (ohne freies Hydroxyl) zugeordnet werden kann. Dasselbe darf wohl auf Grund



analoger Beobachtungen auch für *Acetylaceton*, *Acetyl-* u. *Benzoylacampher*, *Dibenzoylmethan* u. *Benzoylaceton* angenommen werden. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung befinden sich die Berechnungen der Spannung in diesen Ringen nach den einfachen Beziehungen von BAYER. (Journ. Chem. Soc. London 127. 907—9. Oxford, DYSON PERRINS Lab.) HORST.

B. Stollé, *Zu Phenylbis-[phenylcyanmethoxy]-methan, $C_6H_5 \cdot CH[O \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5]_2$* . Bei der Darst. von Mandelsäurenitril aus Benzaldehydnatriumbisulfid u. KCN bildet sich $C_6H_5 \cdot CH[O \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5]_2$, (Bis-[benzaldehycyanhydrin]-benzylidenacetal), leicht als Nebenprod. Vf. hat es schon vor längerer Zeit auch aus Benzaldehyd u. Benzaldehydcyanhydrin mit alkoh. HCl hergestellt u. seine Konst. erkannt. Vf.

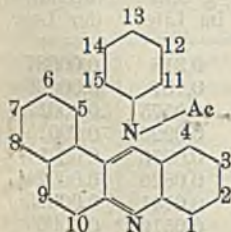
wendet sich gegen die Auffassung von WOOD u. LILLEY (vgl. Journ. Chem. Soc. London 127. 95; C. 1925. I. 2375), die einer Verb. von gleichem F. u. gleichen Eigenschaften, die sie beim Aufbewahren von Mandelsäurenitril erhalten haben, die Konst. eines Mandelsäure-*i*-nitrils, $C_6H_5 \cdot CH(OH)CN$, u. dessen Red.-Prod. die Konst. eines α -Oxybenzylmethylamins, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CH_3$, geben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 975. Heidelberg.)

HORST.

G. B. Levi und A. Quilico, *Einwirkung von Sulfiten auf β -Nitronaphthalin*. Die Verss. der Vf. ergaben, daß die Red. u. Sulfonierung von β -Nitronaphthalin mit Alkalisulfiten ganz anders verläuft als die gleichen Rkk. mit α -Nitronaphthalin. Während bei letzterem in der Hauptsache Salze der entsprechenden Naphthionsäure neben wenig der Thionaphthaminsäure entstehen, liegen bei ersterem die Verhältnisse umgekehrt. Es bilden sich vor allem Salze der β -Thionaphthaminsäure neben wenig β -Naphthylamin. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 127—29. Mailand.)

GRIMME.

F. Kehrman und Maurice Sandoz, *Bestimmung der Konstitutionsformeln der Farbstoffe durch Prüfung und Diskussion der Formen ihrer Absorptionsspektren*. VI. (V. vgl. Helv. chim. Acta 6. 982; C. 1924. I. 485.) Das Phenyl-*i*-naphthophenazonium (Phenylbenzo-3,4-phenazonium) selbst ist dem Phenylbenzo-1,2-phenazonium (5. Mitt.) sehr ähnlich; seine Salze sind orthochinoid. Das Monosalz (Formel nebenst.) ist tiefer orange als das des Isomeren — diese Farbvertiefung findet sich auch bei den meisten Monoaminoderiv. —, fluoresciert nicht u. besitzt ein Absorptionsspektrum im Violett mit einem Maximum bei $496 \mu\mu$. Das Disalz (Sulfat) ist rotbraun, sein Spektrum zeigt zwei scharfe Banden im sichtbaren Teil. — Die Monoaminoderiv. scheiden sich ihrem opt. Verb. nach in 4 Gruppen; die beiden ersten enthalten das NH_2 im Naphthalinkern (das 5-Deriv. ist unbekannt).



1. Gruppe: NH_2 in 6, 8 u. 10. Sämtliche Salze sind orthochinoid. Die Monosalze (Perchlorate) sind tiefgrün infolge der vollen Wrkg. des auxochromen NH_2 . Die Disalze (Sulfate) sind gelb infolge Salzbildung am Auxochrom, das nicht dem Chromogen angehört, u. sind vergleichbar dem Monosalz der Stammsubstanz. Die Trisalze sind rotbraun bis braunviolett, u. ihre Spektren sind — wie die der Trisalze sämtlicher Monoaminoderiv. — dem des Disalzes der Stammsubstanz sehr ähnlich. — 2. Gruppe. NH_2 in 7 u. 9. Die Monosalze (Perchlorate) sind tiefblau u. rötlichviolett, die Disalze grün. Aus der Farbvertiefung bei der Salzbildung am Auxochrom ist zu schließen, daß dieses dem Chromogen angehört u. die Salze para- bzw. amphichinoide Konst. besitzen. Die rotbraunen Trisalze sind wieder orthochinoid. — 3. Gruppe. NH_2 im Benzolkern des Naphthophenazinmol. Das 2-Deriv. (Monoperchlorat tief weinrot, Disulfat tiefblau) ist dem 9-Deriv. ähnlich; das 3-Deriv. (Monosalz kirschrot, Disulfat grün) erinnert an Rosindulin u. noch mehr an Aposafranin; bei beiden bildet das Auxochrom einen Teil des Chromogens, die Salze sind also parachinoid. Die Trisalze (Sulfate) sind violettbraun, orthochinoid. — 4. Gruppe. NH_2 im N-Phenylkern. Die bathochrome Wrkg. ist — wie in der Phenyl-naphthophenazoniumgruppe — sehr gering. Das Monoperchlorat u. Disulfat des 13-Deriv. sind gelb, die Farbaufhellung bei der B. des Disalzes ist so schwach, daß sie erst bei relativ großer Konz. in Erscheinung tritt. Die Spektren lassen aber keinen Zweifel über die Existenz beider Salze, die übrigens auch in fester Form (braun bzw. orange-gelb) isoliert werden können. Das Trisalz (Sulfat) ist wieder rotbraun. Alle drei Salze sind orthochinoid. (Helv. chim. Acta 8. 250—59. Lausanne, Univ.)

LINDENBAUM.

Fritz Ephraim und Alfred Pfister, *Über die Salze einiger aromatischer Sulfonsäuren und deren Löslichkeit*. Es wurde die Wasserlöslichkeit einer größeren Anzahl teils bekannter, teils neu dargestellter Salze aromatischer Sulfonsäuren mit zweiwertigen Metallen u. mit Ag bestimmt. Die Tabelle führt die Salze in der Reihenfolge der Lösungskonz. (Normalität) auf, bezogen auf Grammatomgehalt der Lsg. an Metall, u. enthält ferner den Krystallwassergehalt der bei 20° stabilen Formen u. die Löslichkeit in g, bezogen auf wasserfreies Salz in 1 l Lsg. — Benzolsulfonsäure Salze. Darst. aus dem Na-Salz (in einigen Fällen Ba-Salz) u. dem Metallsulfat. Blättchen oder Tafeln. — Naphthalin-2-sulfonsäure Salze. Sie kristallisieren meist in großen, äußerst dünnen sechsseitigen Blättchen, die u. Mk. die Farben dünner Blättchen zeigen (besonders schön das Ag-Salz). Infolge der dünnen Lamellenform entstehen oft Wände, zwischen denen die Mutterlauge völlig eingeschlossen ist, so daß die Fll. ganz erstarren. Die Farbe der Salze ist auffallend matt u. wenig intensiv. Die Farbenänderungen beim Erhitzen sind n. Die entwässerten Salze ziehen begierig das W. aus der Luft wieder an. — Anthracen-1-sulfonsäure Salze. Wegen Schwerlöslichkeit des Na-Salzes wurden sd. gesätt. Lsgg. desselben zur Umsetzung benutzt. Alle Salzlsgg. fluorescieren blau. Die Krystalle ähneln denen der naphthalin-2-sulfonsäuren Salze, sind

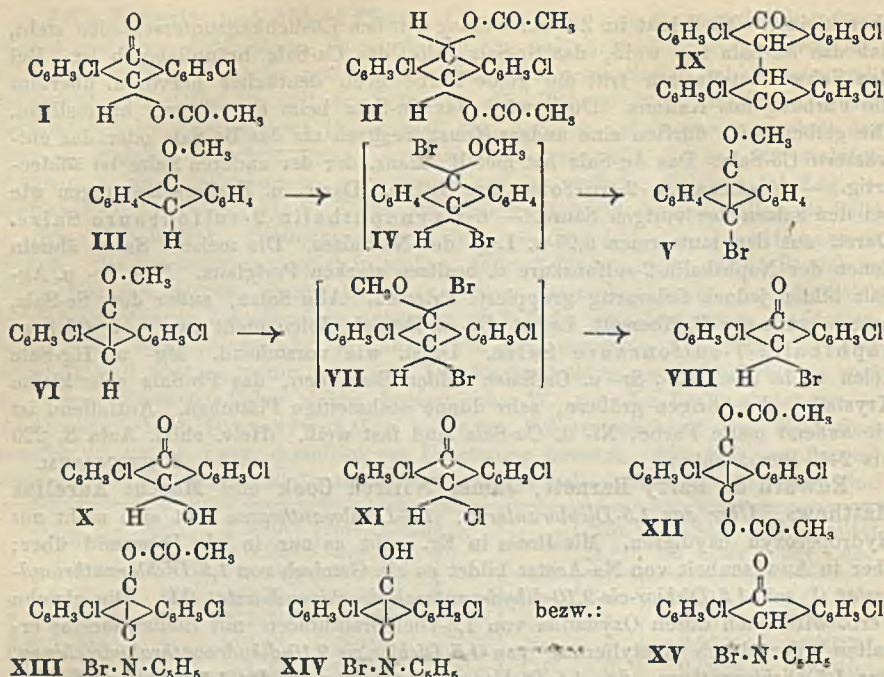
	Metall	Mol. H ₂ O	g Salz im Liter	Normalität der Lsg.		Metall	Mol. H ₂ O	g Salz im Liter	Normalität der Lsg.	
Benzolsulfonsäure Salze (20°)	Ca	1	612,60	1,740	Anthracen-2-sulfonsäure Salze (20°)	Ag	—	0,318	0,00087	
	Cd	7	312,39	0,733		Ca	1	0,157	0,00028	
	Mn	6	163,48	0,445		Mn	6	0,0575	0,00017	
	Sr	1	154,93	0,388		Cd	6	0,0925	0,00015	
	Zn	6	143,10	0,375		Mg	4	0,0770	0,00014	
	Ba	1	143,50	0,319		Cu	—	0,0826	0,00014	
	Fe	6	92,34	0,250		Zn	6	0,0741	0,00013	
	Mg	6	76,39	0,227		Co	6	0,0519	0,00009	
	Co	6	77,78	0,210		Ni	6	0,0463	0,00008	
						Ba	1	0,0480	0,00007	
Naphthalin-2-sulfonsäure Salze (16,5°)	NH ₄	—	131,44 (25°)	0,584	6-Oxynaphthalin-2-sulfonsäure Salze (20°)	Ba	6	17,420	0,0298	
	K	0,5	80,18	0,325		Cd	6—7	16,510	0,0295	
	Na	—	56,68 (25°)	0,246		Pb	6	18,140	0,0277	
	Ag	—	17,16	0,0545		Mg	8	9,640	0,0249	
	Ca	1	19,87	0,0437		Cu	ca. 7	12,485	0,0242	
	Cu	6	10,53	0,0220		Mn	8	12,000	0,0239	
	Sr	1	8,80	0,0176		Sr	6	11,112	0,0208	
	Cd	6	8,72	0,0166		Zn	8	8,740	0,0170	
	Zn	6	4,62	0,0096		Ni	8	5,290	0,0104	
	Pb	1	5,41	0,0087		Co	8	5,004	0,0099	
	Ni	6	3,55	0,0075		5-Chlornaphthalin-1-sulfonsäure Salze (20°)	Zn	4	12,05	0,0219
	Mn	6	3,34	0,0071			Cu	4	10,88	0,0198
	Ba	1	3,84	0,0069			Ag	0	5,51	0,0157
	Co	6	2,56	0,0055			Mn	1	7,42	0,0135
Fe	6	2,40	0,0051	Co	4		7,09	0,0128		
Mg	4	2,00	0,0046	Ni	4		6,18	0,0114		
Anthracen-1-sulfonsäure Salze (20°)	Sr	3	1,157	0,00192	Sr		3	5,51	0,0096	
	Ag	—	0,590	0,00161	Ca		1	3,73	0,0071	
	Mg	4	0,799	0,00147	Ba		2	2,75	0,0044	
	Cu	6	0,806	0,00139	Pb		2	2,00	0,0029	
	Ba	3	0,690	0,00105						
	Zn	6	0,500	0,00086						
	Mn	6	0,477	0,00083						
	Co	6	0,391	0,00068						
	Ca	3	0,269	0,00048						
	Ni	6	0,253	0,00044						

aber kleiner. Vielleicht im Zusammenhang mit den Löslichkeitsunterschieden steht, daß das Ba-Salz fast weiß, das Sr-Salz gelb, das Ca-Salz bräunlichgelb ist. Bei den Schwermetallsalzen tritt die gelbe Farbe noch deutlicher hervor u. übertönt die Färbung des Kations. Doch wird das Co-Salz beim Entwässern himmelblau. Die gelben Salze dürften eine andere Konst. besitzen als das Ba-Salz oder das entwässerte Co-Salz. Das Ag-Salz hat metall. Glanz, der der anderen Salze ist seidenartig. — Anthracen-2-sulfonsaure Salze. Darst. u. Farberscheinungen wie bei den Salzen der vorigen Säure. — 6-Oxynaphthalin-2-sulfonsaure Salze. Darst. aus der lauwarmen 0,25-n. Lsg. des Na-Salzes. Die meisten Salze ähneln denen der Naphthalin-2-sulfonsäure u. besitzen starken Perlglanz. Na-, Sr- u. Ag-Salz bilden jedoch federartig gruppierte Prismen. Alle Salze, außer dem Sr-Salz, neigen stark zur B. übersätt. Lsgg. Ca- u. Hg-Salz fielen nicht aus. — 5-Chlor-naphthalin-1-sulfonsaure Salze. Darst. wie vorstehend. Mg- u. Hg-Salz fielen nicht aus. Ba-, Sr- u. Ca-Salze bilden Sternchen, das Pb-Salz sehr kleine Krystalle, die übrigen größere, sehr dünne sechsseitige Plättchen. Auffallend ist die äußerst matte Farbe, Ni- u. Cu-Salz sind fast weiß. (Helv. chim. Acta 8. 229 bis 241. Bern, Univ.)

LINDENBAUM.

Edward de Barry Barnett, James Wilfred Cook und Marcus Aurelius Matthews, Über das 1,5-Dichloranthron. 1,5-Dichloranthracen läßt sich nicht mit Hydroperoxyd oxydieren. Mit Brom in Eg. geht es nur in ein Dibromid über; aber in Anwesenheit von Na-Acetat bildet es ein Gemisch von 1,5-Dichloranthronylacetat (I) mit 1,5-Dichlor-cis-9,10-dihydroanthrachydrochinondiacetat (II). Die gleiche Verb. wird auch durch Oxydation von 1,5-Dichloranthracen mit Bleitetraacetat erhalten oder durch Acetylierung von 1,5-Dichlor-cis-9,10-dihydroanthrachydrochinon. Das 1,5-Dichloranthron, das 1,5-Dichloranthronylacetat u. der 1,5-Dichloranthranolmethyläther (VI) gehen beim Bromieren in 1,5-Dichlor-9-bromanthron (VIII) über während Anthranolmethyläther (III) beim Bromieren 9-Bromanthranolmethyläther (V) ergibt. Bei Anlagerungen an die Anthracenbrücke ist die Neigung zur B. von trans-Verbb. (IV) vorherrschend. Die Halogenatome im 1,5-Dichloranthracen machen ihren Einfluß in der Hinsicht geltend, daß bei Additionen cis-Verbb. (z. B. VII) entstehen. Sehr deutlich ist der Einfluß der Halogenatome beim 1,5-Dichlor-9-bromanthron, das im Gegensatz zu dem sehr reaktiven chlorfreien Körper stabil ist. Erst nach längerem Kochen mit Xylol geht das Brom verloren unter B. von 1,5,1',5'-Tetrachlordianthron (IX). Durch Hydrolyse mit wss. Aceton bildet sich aus 1,5-Dichlor-9-bromanthron das 1,5-Dichlor-9-oxyanthron (X), das durch HCl die OH-Gruppe mit Cl vertauscht. Das 1,5,9-Trichloranthron (XI) ist äußerst stabil im Gegensatz zu 9-Chloranthron. Verb. I wie auch das dichlorierte *ms.*-Oxyanthron bilden in Lsg. von Pyridin beim Acetylieren 1,5-Dichloranthrachydrochinondiacetat (XII). Der F. dieser Verb. liegt im Gegensatz zu den Angaben von ECKERT u. SOLLAK (vgl. Monatshefte f. Chemie 38. 11; C. 1917. I. 758) bei 312° anstatt 249°. Diese Autoren haben wahrscheinlich unverändertes Chinon in Händen gehabt. — 1,5-Dichlor-9-bromanthron u. 9-Bromanthron unterscheiden sich scharf in ihrem Verb. gegenüber organ. Basen. Letzteres bildet hierbei Dianthron, 9-Bromdianthron u. Dianthrachinon, ersteres tauscht meist das Br-Atom aus. Doch wird mit Methylamin in geringer Menge IX gebildet. Mit Pyridin bildet es ein Pyridinsalz. 1,5-Dichlor-9-bromanthron gibt mit Pyridin in Essigsäureanhydrid in guter Ausbeute das 1,5-Dichloranthronylacetat-9-pyridiniumbromid (XIII), das bei der Hydrolyse mit HBr 1,5-Dichlor-9-oxyanthronylpyridiniumbromid (XIV), bezw. das isomere 1,5-Dichloranthronylpyridiniumbromid (XV) liefert, das wenig stabil ist u. vermutlich den Pyridinring öffnet.

Versuchsteil. 1,5-Dichloranthronylacetat, $C_{18}H_{10}O_2Cl_2$, strohgelbe Nadeln, F. 178° (aus Eg.). — 1,5-Dichloranthranolmethyläther, $C_{18}H_{10}OCl_2$, seidige Nadeln,



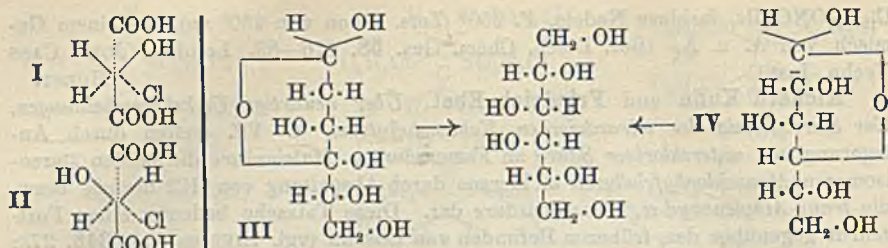
F. 104° (aus A.), durch $\frac{3}{4}$ -std. Kochen von 1,5-Dichloranthron in A. mit Toluol-p-sulfonsäuremethylester + NaOH (langsam zufügen). — 1,5-Dichloranthranoläthyläther, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{OCl}_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 103°; beständiger als die entsprechenden Äther des Anthranols selber. — 1,5-Dichlor-9-bromanthron, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{OCl}_2\text{Br}$, Nadeln aus Bzl., F. 214° unter Zers., durch Bromierung von 1,5-Dichloranthron in CS_2 oder aus I in CS_2 . — 1,5,9-Trichloranthron, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{OCl}_3$, farblose Krystalle, F. 194 bis 195° (aus Bzl.), durch 1-std. Kochen des 1,5-Dichlor-9-oxyanthrons oder des Acetats mit konz. HCl. — 1,5-Dichlor-9-nitroanthron, $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_3\text{NCl}_2$, weiße Nadeln aus Chlf. u. Lg., F. 168° unter Zers., durch Nitrieren von I in Eg. mit konz. HNO_3 (1,42) beim Erwärmen auf 50–60°. Mit Dichloranthranolmethyläther verläuft die Nitrierung noch besser. Dichloranthron selbst reagiert nur sehr schlecht. — 1,5-Dichlor-9-oxyanthron, Darst. durch Kochen von 1,5-Dichlor-9-bromanthron mit Aceton u. W.; beim Kochen mit absol. A. entsteht 1,5-Dichloranthronyläthyläther, Platten vom F. 159°. — 1,5-Dichlor-cis-9,10-dihydroanthrahydrochinondiacetat, F. 246°, aus 1,5-Dichloranthracen u. Bleitetraacetat oder durch Acetylieren des Anthrahydrochinons. — 1,5-Dichloranthrahydrochinondiacetat, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_2$, F. 314° (dunkel 300°), hellgelbe Nadeln aus Xylol. — 1,5-Dichlor-9-dimethylaminoanthron, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ONCl}_2$, farblose Krystalle aus Aceton, F. 195°, durch Behandeln von 1,5-Dichlor-9-bromanthron mit Dimethylamin. Ferner wurden dargestellt u. identifiziert: 1,5-Dichlor-9-diäthylaminoanthron aus 1,5-Dichlor-9-bromanthron, ebenso 1,5-Dichlor-9-piperidinoanthron. — 1,5-Dichlor-9-anilinoanthron, $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{ONCl}_2$, gelbe Nadeln aus Toluol, F. 193°, durch 3-std. Kochen von 1,5-Dichlor-9-bromanthron mit Anilin. — 1,5-Dichlor-9-[dimethylamino-4'-phenyl]-anthron, $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ONCl}_2$, gelbe Krystalle aus Toluol, F. 277°, durch Erwärmen von 1,5-Dichlor-9-bromanthron mit N-Dimethylanilin. — 1,5-Dichloranthranylacetat-9-pyridiniumbromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}_2\text{Br} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, gelbe Blättchen aus einem Gemisch von A. u. Ä., später W., F. 230° unter Zers. — 1,5-Dichlor-9-oxyanthranilpyridiniumbromid bzw. Dichloranthronilpyridiniumbromid,

$C_{10}H_{19}ONCl_2Br$, farblose Nadeln, F. 250° (Zers. schon von 150° an), aus einem Gemisch von A. u. Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 976—83. London, JOHN CASS Techn. Inst.)

HORST.

Richard Kuhn und Friedrich Ebel, *Über neuartige Umkehrerscheinungen. Zur Stereochemie des tetraedrischen Kohlenstoffatoms*. I. Vf. stellen durch Anlagerung von unterchloriger Säure an Fumar säure u. Maleinsäure die beiden stereoisomeren Monochloräpfelsäuren u. hieraus durch Abspaltung von HCl die cis- bzw. die trans-Äthylenoxyd- α,β -dicarbonsäure dar. Diese Tatsache bedeutet einen Fortschritt gegenüber den früheren Befunden von LOSSEN (vgl. LIEBIGS Ann. 348. 273; C. 1906. II. 1179), der die Anlagerung von HOCl an Fumar- u. Maleinsäure als einheitlich aufgefaßt hatte u. nur eine Monochloräpfelsäure isolieren konnte. Die Anlagerung von HOCl an Maleinsäure führt in Übereinstimmung mit LOSSEN zu nur einer Chloräpfelsäure (F. 145°), die in alkal. Lsg. HCl abspaltet u. in Fumaryl-glycidsäure übergeht, die Vf. mit Morphin in die opt. Antipoden spalten konnten u. deswegen die trans-Äthylenoxyddicarbonsäure vorstellt. Anders liegt der Fall bei der Fumar säure. In der Mutterlauge des trans-glycid dicarbonsäuren Bariums befindet sich noch eine zweite Chloräpfelsäure, die ebenfalls HCl abspaltet u. die noch unbekannte cis-Äthylenoxyd- α,β -dicarbonsäure (F. 149°) liefert. Der F. der cis-Säure ist 60° tiefer als derjenige der trans-Säure; ebenso unterschiedlich ist die Löslichkeit in Ä. Ein Anhydrid der cis-Säure konnte nicht dargestellt werden. Mit HCl u. HBr entstehen die bisher unbekannt Formen der Chlor- bzw. Brom-äpfelsäuren. Die Geschwindigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung zwischen den beiden Bromäpfelsäuren ist sehr erheblich, wodurch sie voneinander getrennt u. unterschieden werden können. Auf Grund des verschiedenen Verh. zu Alkali wird die Konfiguration der aus der trans-Äthylenoxyddicarbonsäure entstehenden Chlor-äpfelsäure zu I u. derjenigen aus der cis-Äthylenoxyddicarbonsäure zu II entschieden.

Während bei der Verkochung der trans-Glycidsäure 37% Traubensäure u. 63% meso-Weinsäure erhalten werden, liefert die cis-Säure hierbei nur reine Traubensäure. Die cis-Verbb. addieren einheitlich, die trans-Verbb. gemischt. Dieser überraschende, einheitliche Übergang der cis-Säure in Traubensäure (nach herkömmlicher Auffassung hätte aus der cis-Säure meso-Weinsäure entstehen sollen) zeigt demnach auch, daß Ringbildung u. Ringöffnung keineswegs untrüglich sind für stereochem. Betrachtungen. Beim Erhitzen mit W. geht die Chloräpfelsäure von LOSSEN (F. 145°) in ein Gemisch von Traubensäure u. meso-Weinsäure über, andererseits aber die Chloräpfelsäure vom F. 153,5° ausschließlich in meso-Weinsäure. Man kann also die cis-Äthylenoxyddicarbonsäure einerseits direkt in Traubensäure, andererseits auf dem Umweg über die Säure vom F. 153,5° quantitativ in meso-Weinsäure überführen. — Aus der Tatsache des quantitativen Überganges der cis-Äthylenoxyddicarbonsäure in Traubensäure folgt, daß die Erklärung der Oxydation der Maleinsäure von P. PFEIFFER nicht zutreffen kann, wenn er annimmt, daß aus Maleinsäure zunächst cis-Äthylenoxyddicarbonsäure u. daraus unter Ringöffnung meso-Weinsäure entsteht. Auch die Konfigurationsbetrachtungen von NAMETKIN bei cycl. 1,2-Diolen erscheinen unbegründet, deren B. aus dem zugehörigen Oxyd nicht für die cis-Stellung eindeutig garantiert. Die quantitative trans-Aufspaltung eines Ringsystems wäre durch die Verss. der Vf. erstmalig bewiesen. — Für die Konfiguration der Zuckerarten kann demnach jetzt auch angenommen werden, daß die bei der Ringöffnung entstehenden OH-Gruppen nicht unbedingt cis-Stellung einnehmen müssen. Zum Beispiel für die 1,4-Galaktose, die zum inakt. Dulcitol reduzierbar ist, kommt dann außer Formel III gegebenenfalls auch Formel IV in Betracht. Fall III entspräche einer cis-, IV einer trans-Öffnung des Sauerstoffrings:



Zur Beckmannschen Umlagerung u. zur Stereochemie der Oxime bemerken Vff., daß die Forderung MEISENHAIMERS (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 54. 3206; C. 1922. I. 346), die Umlagerung könne sich nur zwischen den in anti-Stellung befindlichen Gruppen abspielen, nicht aufrecht zu halten ist, da man ganz allgemein auch trans-Sprengungen von Ringen zu berücksichtigen hat. Man darf also nicht ohne weiteres annehmen, daß das durch oxydative Aufspaltung des Triphenylisoxazols entstandene Benzoyl- β -benzylmonoxim u. somit das β -Benzylmonoxim die syn-Konfiguration einnimmt. Eine von HOLMBERG (vgl. Journ. f. prakt. Ch. 88. 553; C. 1914. I. 642) beobachtete teilweise trans-Aufspaltung von *d*-Äpfelactonsäure wird im Sinne der Vff. gedeutet. Vff. zeigen ferner, daß eine sekundäre Umwandlung fertiger meso-Weinsäure-Moll. nicht in Betracht kommen kann, da diese vollkommen stabil ist unter den Bedingungen des Vers. Aus den Definitionen, die Vff. den sekundären Umwandlungen erster u. zweiter Art geben, folgt, daß dem Ergebnis von Stabilitätsverss. bei Bestst. der Konfiguration nur bedingter Wert beizumessen ist. Sekundäre Umwandlungen erster Art dürften in vielen Fällen zu berücksichtigen sein.

Versuchsteil: Zu 1 Mol. Fumar säure, gel. in NaOH (80 g auf 1500 cem W.), werden im Laufe einer Viertelstde. 16 l Chlorwasser (71 g Cl₂) unter Röhren im Dunkeln zugegeben. Als Gefäß für die Rk. dient ein 25 Literflasche, die mit Gummistopfen u. Glashahneinsatz versehen ist. Nach 24 Stdn. wird das Gemisch der Chloräpfelsäure-Na-salze mit 2 Moll. NaOH versetzt. Nach 1 Tag ist die HCl-Abspaltung beendet. Die *trans*-Glycidsäure wird als Ba-Salz gefällt. Das Ba-Salz wird in feuchtem Ä. aufgeschlämmt u. bei 0° mit einer Lsg. von konz. H₂SO₄ (1,84) in Ä. 3 Stdn. geschüttelt. Die freie Glycidsäure geht größtenteils in den Ä. über u. wird im Soxhlet aus Ä. umkrystallisiert: *d,l-trans*-Äthylenoxyddicarbon säure, C₄H₄O₆, F. 209° (korr.). — *cis*-Äthylenoxyddicarbon säure, C₄H₄O₆, F. 149° (korr.), aus Ä., krystallisiert aus der Mutterlauge von *trans*-glycidsaurem Barium. Die *cis*-Säure ist ll. in W., unl. in PAe. Es wurden das K-, Ca-, Ba- u. Ag-Salz dargestellt u. analysiert. — Zur Spaltung der *trans*-Äthylenoxyddicarbon säure in ihre opt. Antipoden wird diese mit Morphin in absol. A. gel. Beim Erkalten fällt *d-trans*-glyciddicarbonsaures Morphin, F. 180° u. Zers. (aus A.), $[\alpha]_D^{20} = -76,8^\circ$. Zur Isolierung des *l*-Salzes wird die alkoh. Mutterlauge eingeeengt u. mit Ä. versetzt. — Das Diammoniumsals der *d*-Säure zeigt $[\alpha]_D^{20} = +50,1^\circ$; die freie *d*-Säure wird aus dem Morphinsalz rein mit feuchtem KHSO₄ dargestellt, F. 180° (korr.) u. Zers., $[\alpha]_D^{18} = +100^\circ$. Die *l*-Säure schmilzt ebenfalls bei 180°. — Zur Überführung der *cis*-Glyciddicarbon säure in Chloräpfelsäure wird in konz. HCl aufgeschlämmt, unter Kühlung HCl eingeleitet u. 24 Stdn. unter Druck stehen gelassen. Die reine Säure C₄H₄O₆Cl schmilzt bei 153,5° (korr.) aus Ä. u. PAe. — Die Bromäpfelsäure, C₄H₄O₆Br, weiße Krystalle, F. 136° (korr.) aus Chlf., wird analog wie Chloräpfelsäure gewonnen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 919—32. München, Bay. Akad. d. Wissensch.)

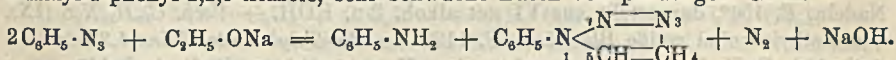
HORST.

George Reeves, Darstellung von *p*-Sulfophenyl-1-methyl-3-pyrazolon-5. Eine stark alkal. Lsg. des Na-Salzes der Phenylhydrazin-*p*-sulfonsäure wird bei 28° rasch mit rektifiziertem Acetessigester behandelt, wobei die Temp. rasch auf 36° steigt.

Nach 15 Min. wird 2 Stdn. lang bei 90° erhitzt u. dann mit 28% HCl angesäuert, wodurch sich das Rohprod. rasch ausscheidet. Nach 12 Stdn. wird filtriert u. mit W. gewaschen. Als Zwischenprod. für Farbstoffe ist die Verb. so rein genug. (Journ. Chem. Soc. London 127. 911—12. Chaddesden, Derby.) HORST.

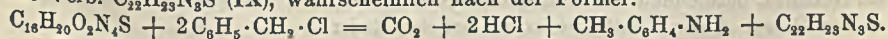
George Macdonald Bennett und William Ambler Berry, *Die vermutlichen Triäthyltrisulfide von Ray*. Die von RAY in den Veröffentlichungen der letzten Jahre (vgl. Journ. Chem. Soc. London 123. 2174; C. 1924. I. 201) als *Triäthyltrisulfid* beschriebene Verb., soll, wie Vf. jetzt mit experimentellen Daten erhärten, das bekannte *Diäthylendisulfid (Dithian-1,4)* sein. Das Mol.-Gew. der bei 113° (korr.) schm. Substanz stimmt auf die Bruttoformel C₄H₈S₂. Eine Mischprobe mit Dithian, nach V. MEYER dargestellt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 3260 [1886]), zeigte keine Erniedrigung des F. Ebenso übereinstimmend waren Geruch, Flüchtigkeit bei Zimmertemp., Kp. 200° u. die krystallin. u. opt. Eigenschaften. Auch das von RAY (l. c.) beschriebene Trisulfon ist ident. erfunden mit dem von WALTER u. BAUMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1132 [1893]) beschriebenen *Disulfon*. Zahlreiche Derivv. von RAY dürften durch ihre Verunreinigung Anlaß zu dem Irrtum gegeben haben. (Journ. Chem. Soc. London 127. 910—11. Sheffield, Univ.) HORST.

Alfred Bertho, *Über eine allgemeine Bildungsweise von 4-Alkyl-1-phenyl-1,2,3-triazolen*. Durch Kochen von primären Na-Alkoholaten mit Phenylazid entstehen 4-Alkyl-1-phenyl-1,2,3-triazole, sehr schwache Basen von pilzartigem Geruch:



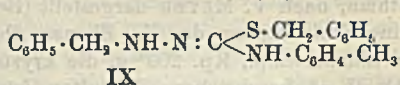
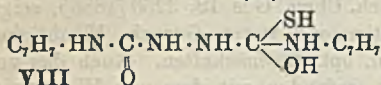
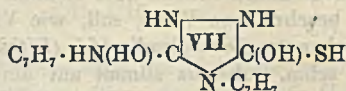
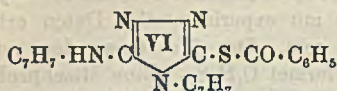
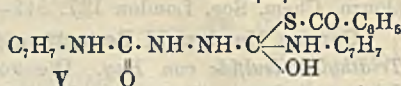
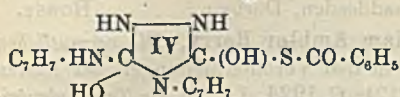
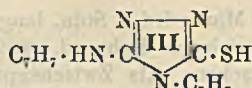
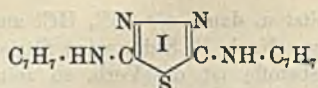
1-Phenyl-1,2,3-triazol, C₈H₇N₃, mit Na-Alkoholat bei 94° (113 Stdn.), hellgelbes Öl, Kp._{18.5} 172—174°, Nadeln, F. 56°. Daneben entsteht Anilin, Phenol u. ein rötlichweißer Körper vom F. 272°, der auch bei der Darst. der folgenden Verb. entstand. — 4-Methyl-1-phenyl-1,2,3-triazol, C₉H₉N₃, mit n-Propylalkohol (+ Na) (24 Stdn. Kochen), schneeweiße Blättchen aus Lg., F. 81°. — 4-Äthyl-1-phenyl-1,2,3-triazol, C₁₀H₁₁N₃, mit n-Butylalkohol (+ Na) bei 131° (5½ Stdn.), Kp.₁₂ 169—170°, als hellgelbes Öl, F. 19°. — 4-i-Propyl-1-phenyl-1,2,3-triazol, C₁₁H₁₃N₃, mit i-Amylalkohol (+ Na) bei 137° (3—4 Stdn.), Kp.₂₀ 183—185°, F. 29°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 859—64. Heidelberg, Univ.) LOHMANN.

Emil Fromm und Paul Szendrö, *Über Abkömmlinge des Di-o-tolyldiazodithiodicarbonamids*. FROMM u. SOFFNER (LIEBIGS Ann. 434. 287; C. 1924. I. 335) hatten durch Erhitzen von 4-o-Tolythiosemicarbazid mit Benzoylchlorid je nach den Versuchsbedingungen 2 Verb. erhalten: C₃₀H₂₁O₂N₄S, F. 252°, die sie als Dibenzoat des 3,5-Di-o-toluidino-[4-thio-1,2-diazols] (I) ableiteten, u. die Verb. C₂₃H₂₀ON₂S, F. 188°, aus der sie außerdem noch eine neue Verb., C₁₆H₂₀O₂N₄S, F. 154°, darstellten. Vf. zeigen, daß die Verb. vom F. 188° auch aus Di-o-tolyldiazodithiodicarbonamid, [C₇H₇NHCSNH—]₂ (II), über ein Zwischenprod. hinweg erhalten wird, wodurch nur I oder das 3-Thio-4-o-tolyl-5-o-toluidino-1,2,4-triazol (III) entstehen können. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid geben beide Verb. dasselbe Dibenzoat vom F. 252°, mit Benzoylchlorid u. NaOH gibt nur das Diazol I das Dibenzoat, das Triazol III eine Verb. C₂₃H₂₄O₂N₄S, F. 156°, die auch als Zwischenprod. aus II auf demselben Wege erhalten wurde u. der die Vf. demnach die Formeln IV oder V zuschreiben. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid entsteht hieraus die fragliche Verb. vom F. 188° mit der Formel VI. Der Verb. C₁₆H₂₀O₂N₄S, F. 154°, entsprechen dann die Formeln VII oder VIII; aus ihr bildet sich mit Benzoylchlorid u. NaOH die Verb. C₂₂H₂₃N₃S (IX), wahrscheinlich nach der Formel:



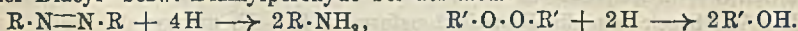
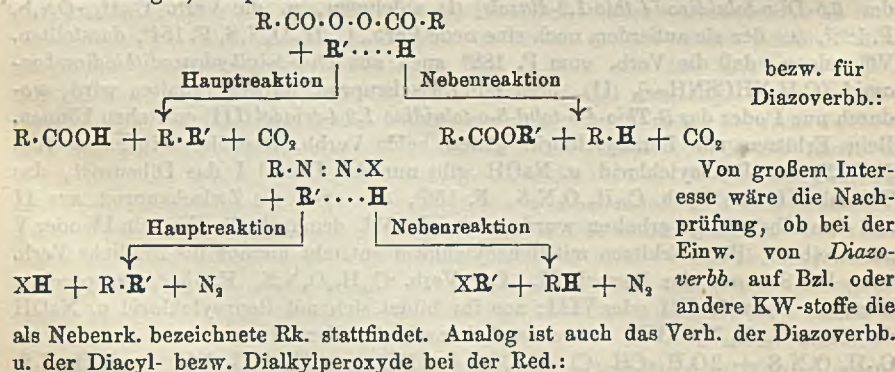
Die Vf. bezeichnen die Konstitutionsformeln IV—IX als hypothetisch.

Versuche. 3,5-Di-o-toluidino-[4-thio-1,2-diazol], C₁₆H₁₆N₄S (I), aus II durch

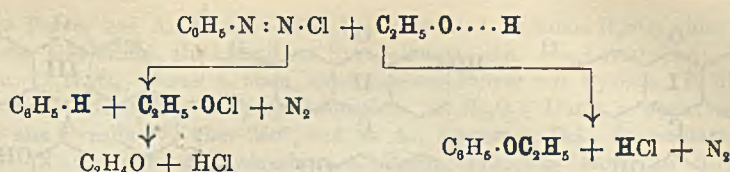


Erhitzen mit Benzoylchlorid oder mit Essigsäureanhydrid u. Verkochen mit 2-n. Lauge, F. 220°, aus A. — 3,5-Di-o-toluidino-[4-thio-1,2-diazol]-dibenzoat, $C_{30}H_{24}O_2N_4S$, durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit II oder I oder III. Weiße, verfilzte Nadeln aus A., F. 252°. — Verb. $C_{23}H_{24}O_8N_4S$ (IV oder V); nach SCHOTTEN-BAUMANN aus II oder III. Aus A. derbe Nadeln, F. 156°. — Verb. $C_{23}H_{20}ON_4S$ (VI). Aus A. weiße Blättchen, F. 188°. — Verb. $C_{10}H_{20}O_2N_4S$ (VII oder VIII), aus A. feine Nadeln, F. 154°, dargestellt aus VI mit alkoh. 2-n. KOH. — Verb. $C_{22}H_{22}N_3S$ (IX), aus Methylalkohol weiße Blättchen, F. 112°. — 4-o-Tolyl-5-o-toluidino-1,2,4-triazol-3-disulfid, $C_{32}H_{30}N_8S_2$, durch tropfenweises Versetzen einer alkoh. Aufschlammung von III mit einer alkoh. Jodlsg., oder der wss. Aufschlammung von III mit überschüssigem Bromwasser u. Verkochen des letzteren, weißes Pulver aus A., F. 168°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 970—75. Wien, Medizin.-chem. Inst. d. Univ.) LOHM.

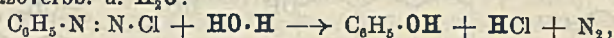
H. Gelissen und P. H. Hermans, *Über die Analogie zwischen einigen Reaktionen der organischen Peroxyde und der Diazoverbindungen*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 285; C. 1925. I. 1979.) Einer Anregung von GERNGROSZ (Privatmitteilung) folgend, besprechen Vff. eine bemerkenswerte Analogie zwischen der von den Vff. gefundenen Rk. der Diacylperoxyde u. manchen Rkk. der Diazoverbb. Der Auffassung von GERNGROSZ, daß der Phenylrest in statu nascendi ganz allgemein die Tendenz zur Paraverkettung besitzt, können sich Vff. allerdings nicht anschließen. Letztere glauben, daß zunächst eine Additionsverb. zwischen Peroxyd (bezw. Diazoverb.) u. KW-stoff zustande kommt, welche unter Abspaltung von CO_2 (bezw. N_2) zerfällt in zwei Richtungen, entsprechend dem Schema:



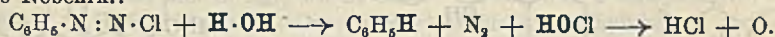
Der Rk. von Diazoverbb. mit Alkoholen geben Vff. folgendes Schema:



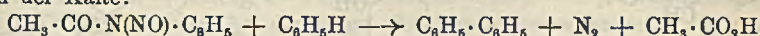
Die zweite Umsetzung ist die normale, die erste Rk. tritt mit wachsendem Mol.-Gew. des Alkohols u. mit der Zahl der negativen Gruppen oder Halogenatome im aromat. Kern in den Vordergrund. Im gleichen Sinne gedeutet wird die Rk. zwischen Diazoverbb. u. H_2O :



u. die Nebenrk.:



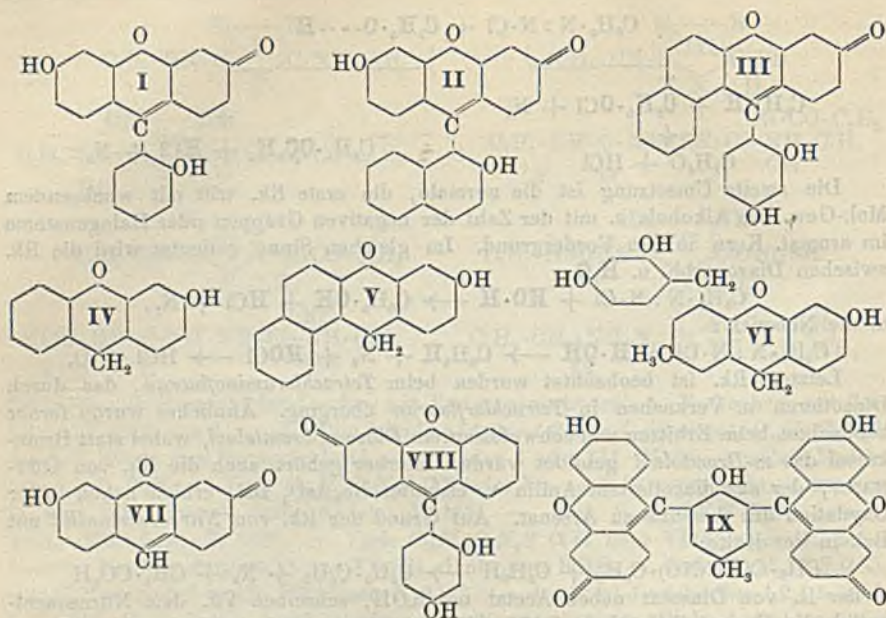
Letztere Rk. ist beobachtet worden beim *Tetrachloraminofluoran*, das durch Diazotieren u. Verkochen in *Tetrachlorfluoran* überging. Ähnliches wurde ferner beobachtet beim Erhitzen von schwefelsaurem *Diazo-m-bromtoluol*, wobei statt Bromkresol das *m-Bromtoluol* gebildet wurde. Hierher gehört auch die Rk. von GUTMANN, der aus diazotiertem Anilin u. eiskalter Na_2AsO_3 Bzl. erhielt neben einer Oxydation des Arsenits zu Arsenat. Auf Grund der Rk. von *Nitrosoacetanilid* mit Bzl. in der Kälte:



u. der B. von Diazotat neben Acetat mit KOH, schreiben Vf. dem Nitrosoacetanilid die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zu. Auch aliphat. Diazoverbb. können zuweilen analoge Zers. erleiden, wie am Beispiel der Darst. von Tetramethylbernsteinsäuredinitril aus Azo-i-buttersäurenitril durch Erhitzen mit W. oder Toluol gezeigt werden konnte. — Die Analogie der beiden Brücken $-\text{N} : \text{N}-$ u. $-\text{O} \cdot \text{O}-$ ist geeignet, bei näherem Studium für gewisse Rkk. der Diazoverbb. Aufklärung zu bringen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 984—87. Deventer-Breda [Holland].) HORST.

Rajendra Nath Sen und Nripendra Nath Sarkar, *Die Kondensation von primären Alkoholen mit Resorcin und anderen aromatischen Oxyverbindungen*. (Vgl. Quarterly Journ. Indian Chem.-Soc. 1. 151; C. 1925. I. 1993.) Durch Kondensation von primären Alkoholen mit *Resorcin* u. anderen aromat. Oxyverb. mit konz. H_2SO_4 (D. 1,84) entstehen bei 140—150° (6 Stdn.) in guter Ausbeute *Benzeine* u. *Naphthalene*. Oxyalkohole ergeben mit äquimol. Mengen Oxyverb. durch Kondensation bei 140—180° bei Ggw. von ZnCl_2 in guter Ausbeute *Xanthene* u. *Fluorone*, welche durch Kondensation mit einem weiteren Mol. Oxyverb. in Ggw. von konz. H_2SO_4 Verb. vom Typ der *Benzeine* ergeben. Enthält der Oxyalkohol eine Oxygruppe in o-Stellung zur $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ -Gruppe, so werden zwei Isomere erhalten; der Pyronring kann a) aus zwei OH-Gruppen in den beiden Resorcinmoll. (vgl. I), b) aus einer OH-Gruppe in einem Resorcinmoll. u. der o-ständigen OH-Gruppe des Alkohols gebildet werden (vgl. VIII). Im ersten Falle entsteht *Resorcin-o-oxybenzein*, im zweiten Falle primär ein *Xanthenderiv.*, das schließlich in ein *Fluoron* übergeführt wird. — Beim Erhitzen von 1 Mol. *Glycerin* mit 2 Mol. aromat. Oxyverb. auf 130 bis 150° (4 Stdn.) in Ggw. von konz. H_2SO_4 entstehen *Glycereine* u. *Acroleine* in Gesamtausbeute von ca. 75%, die sich durch 95%ig. A., in welchem die *Glycereine* l. sind, trennen lassen.

Versuche. *Benzeine*: *Resorcinbenzein*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$, aus *Benzylalkohol* u. *Resorcin*, rote Mikrokrystalle aus h. Nitrobenzol. — *Benzoylderiv.*, F. 141°, hellgelb. — *K-Salz*, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{K}$. — *Tetrabromverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{Br}_4$, zers. sich, ohne zu schm. — *Resorcin-o-oxybenzein*, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (I), aus *Saligenin* u. *Resorcin*, F. über 250°, fluoresciert blau, in Alkalien mit roter Farbe l., färbt Wolle orange. — *K-Salz*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{K}_2$. — *Tetrabromverb.*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_4$ (im Original $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Br}_4$. Ref.). — *Resorcin-o,p-dioxy-*

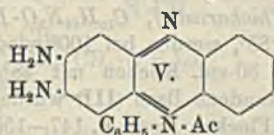
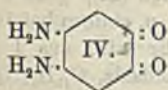
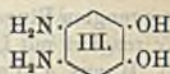
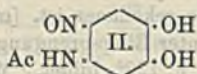
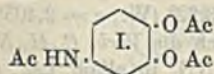


benzein, $C_{19}H_{12}O_5$, aus *o,p*-Dioxybenzylalkohol (aus Resorcin u. Formaldehyd in 1%ig. alkal. Lsg. u. Fällung mit verd. Essigsäure, farbloses Pulver, welches bald ziegelrot wird, unl. in A., Ä., Bzl., wl. in Aceton) u. Resorcin, F. über 250° , orangefotes Pulver, in Alkalien mit orangeroter Farbe u. grüner Fluorescenz l., färbt Wolle orange. — *Tetrabromverb.*, $C_{19}H_8O_5Br_4$, Zers. über 170° ohne zu schm., fluoresciert nicht in alkal. Lsg. — *Resorcin-m-nitro-p-oxybenzein*, $C_{19}H_{11}O_6N$, aus *m*-Nitro-*p*-oxybenzylalkohol u. Resorcin, F. über 250° , in alkal. Lsg. rot mit grüner Fluorescenz, färbt Wolle orange. — *K-Salz*, $C_{19}H_9O_6NK_2$. — *Verb.* $C_{23}H_{20}O_7$ (IX), aus *1-Methyl-4-oxy-3,5-bis-(oxymethyl)-benzol* u. Resorcin, F. über 250° , wl. in A., ll. in Pyridin, färbt Wolle hellorange. — *Resorcin-o,m,p-trioxybenzein*, $C_{19}H_{12}O_8$, aus 6-Oxyfluoron u. Pyrogallol (+ H_2SO_4 , 3—4 Stdn. bei 140 — 150°), F. über 230° , rotes Pulver aus 95%ig. A., l. in Alkalien mit roter Farbe u. grüner Fluorescenz, l. in A., unl. in Bzl. u. Eg. — *Resorcin-m-carboxy-p-oxybenzein*, $C_{20}H_{12}O_8$, aus 6-Oxyfluoron u. *Salicylsäure*, F. über 250° . — *Pyrogallolbenzein*, $C_{19}H_{12}O_5$, aus Benzylalkohol u. Pyrogallol, schwarzbraun. — *Pyrogallol-o-oxybenzein*, $C_{19}H_{12}O_6$, aus Saligenin u. Pyrogallol, F. über 250° , schwarzes Pulver, l. in A., l. in konz. H_2SO_4 ohne Fluorescenz. — *Gallussäurebenzein*, $C_{21}H_{20}O_9$, aus Benzylalkohol u. *Gallussäure*, hellgrünes Pulver. — *Naphthaleine*: *Resorcin- β -oxynaphthalein*, $C_{23}H_{14}O_4$ (II), aus β -Oxy- α -naphthylcarbinol u. Resorcin (4—5 Stdn. bei 130 — 140°), orangefotes Pulver aus A., bei 250° noch nicht geschm., färbt Wolle u. Seide orange, l. in Alkalien mit orangeroter Farbe u. grünlichblauer Fluorescenz, l. in A., unl. in Ä., Bzl. u. Eg.; beim Auskochen des Rohprod. mit A. hinterbleibt (2',4'-Dioxyphenyl)-(benzofluoron) (III) (s. unten). — *Tetrabromderivat* von II, $C_{23}H_{10}O_4Br_4$, l. in Alkalien ohne Fluorescenz, färbt Wolle rot. — *Glycerine*: *Resorcinylycerin*, $C_{18}H_{12}O_5$, aus *Glycerin* u. Resorcin (+ H_2SO_4 , 5 Stdn. bei 130 — 150°), rotes Pulver aus 95%ig. A., F. über 250° , ll. in A. u. Aceton, unl. in Ä., Bzl. u. Chlf., Lsg. in Alkali ist rot mit grüner Fluorescenz; daneben entsteht Resorcinaacrolein (unl. Rückstand der alkoh. Extraktion des Rohprod.). — *Tribenzoylderiv.*, braungelbes Pulver. — *Di-bromderiv.*, $C_{15}H_{10}O_5Br_2$. — *Pyrogallolglycerin*, $C_{15}H_{12}O_7$, aus *Glycerin* u. Pyrogallol,

braunes Pulver aus A., F. über 250°, l. in Aceton, l. in konz. H₂SO₄ ohne Fluoreszenz; der alkoholunl. Rückstand ist Pyrogallolacrolein. — Acroleine: *Resorcinacrolein*, C₁₅H₁₀O₈, Darst. s. oben, orangefelbes Pulver aus Pyridin, F. über 250°. — *K-Salz*, C₁₅H₉O₃K. — *Pyrogallolacrolein*, C₁₅H₁₀O₆, Darst. s. oben, schwarzes Pulver aus Pyridin, F. über 250°, unl. in A., Aceton u. Bzl., fluoresciert nicht in Lsg. — *Xanthene*: *3-Oxyxanthen*, C₁₈H₁₀O₂ (IV), aus Saligenin u. Resorcin (+ ZnCl₂, 2—3 Stdn. bei 140—150°), F. 61°, gelbes Pulver, das an der Luft orangefarben wird, Lsg. in Alkalien orangefarben ohne Fluoreszenz, l. in A. u. Aceton, unl. in Bzl. u. Chlf. — *Dibromverb.*, F. 217° (Zers.). — *3-Oxyphenylnaphthoxanthen*, C₁₇H₁₁O₂ (V), aus β-Oxy-α-naphthylcarbinol u. Resorcin (+ ZnCl₂, bei 160—180°, 2—3 Stdn.), F. 122°, gibt orange Lsg. in Alkalien mit schwacher grüner Fluoreszenz, l. in A., Ä., unl. in Eg., wl. in Chlf. — *3-Oxy-5-(2'-4'-dioxycbenzyl)-7-methylxanthen*, C₂₁H₁₈O₄ (VI), aus 1-Oxy-4-methyl-2,6-bis-(oxymethyl)-benzol u. Resorcin (+ ZnCl₂, 2—3 Stdn. bei 150—160°), F. über 250°, hellrotes Pulver, alkal. Lsg. ohne Fluoreszenz, l. in A., unl. in Bzl. u. Eg. — *β,β'-Dinaphthoxanthen*, C₂₁H₁₄O (vgl. WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 84 [1893]), aus β-Oxy-α-naphthylcarbinol u. β-Naphthol (+ ZnCl₂, 3—4 Stdn. bei 160—180°), F. 199°, hellgrünes Pulver aus Eg., unl. in NaOH, l. in konz. H₂SO₄ mit orangefarbener Farbe u. grüner Fluoreszenz, l. in A., Eg. — *Fluorone*: *6-Oxyfluoron*, C₁₃H₈O₅ (VII), aus o,p-Dioxybenzylalkohol u. Resorcin (+ ZnCl₂, 2—3 Stdn. bei 160—180°). — *2',4'-Dioxyphenylfluoron*, C₁₀H₁₂O₄ (VIII), wurde a) bei der Darst. des Resorcin-o-oxybenzeins als in A. unl. Rückstand, b) aus 3-Oxyxanthen u. Resorcin (+ H₂SO₄, 2—3 Stdn. bei 140—150°) erhalten, orangefarbenes Pulver aus Pyridin, F. über 250°, alkal. Lsg. ist rot u. fluoresciert schwach grün, färbt Wolle tiefer rot als das isomere Resorcin-o-oxybenzein. — *(2',4'-Dioxyphenyl)-(benzofluoron)*, C₂₃H₁₄O₄ (III), Darst. s. oben, orangefarben, aus verd. Pyridin, F. über 250°, unl. in A., Bzl. u. Eg., färbt Wolle orangefarben. — *Dibromverb.*, C₂₃H₁₂O₄Br₂. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1079—91. Calcutta [Indien], Presidency Coll.)

ZANDER.

Ernst Hoehn, *Über 1,2-Diamino-4,5-o-chinon und einige Derivate desselben*. Von den drei möglichen s. Diaminochinonen war das *1,2-Diamino-4,5-chinon* (IV) noch unbekannt. Seine Darst. wird durch die Formelbilder I.—IV. wiedergegeben. Vergleicht man seine Eigenschaften (Tabelle im Original) mit denen der beiden Isomeren, des *1,4-Diamino-p-chinons* u. des *Amino-oxy-p-chinonimids*, so fallen die reziproken H₂SO₄-Rkk. des p- u. o-Diaminochinons auf; die Lsgg. in konz. bzw. verd. H₂SO₄ sind bei ersterem orangefarbig bzw. violett, bei letzterem umgekehrt. — Von IV. aus konnte ein viertes Isomeres des Pheno-safranins (V.) synthetisiert werden.



4-Acetamino-5-nitrosobrenzcatechin, C₈H₈O₄N₂ (II). *Triacetylamino-brenzcatechin* (I., vgl. KEHRMANN u. HOEHN, Helv. chim. Acta 8. 218;

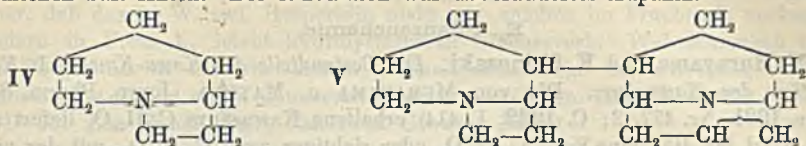
C. 1925. I. 2229) wird mit NaOH unter Kühlung verseift, darauf KNO₃ u. Eg. zugegeben (Temp. nicht über 0°, später 2 Stdn. bei 10—15°). Gelbe Kryställchen aus 20%ig. A., zers. sich von 230° ab, meist l. außer in Lg. Lsg. in konz. H₂SO₄ gelb, in NaOH tiefrot. — *4,5-Diaminobrenzcatechin* (III). Das *Dichlorhydrat*, C₈H₈O₂N₂·2HCl, wird aus II. mit SnCl₂ in A. erhalten. Blättchen aus W. Lsg. in konz. H₂SO₄ orangefarbig, beim Verd. mit W. fuchsinrot, darauf mit NH₄OH

gelb. Die schwach saure Lsg. wird von FeCl_3 violett gefärbt. — *Tetraacetylverb.*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$. Nadeln aus 20%ig. A., F. 224—225°. — *1,2-Diamino-4,5-chinon*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$ (IV.). Die wss. Lsg. des vorigen wird schwach ammoniakal. gemacht u. an der Luft geschüttelt. Mkr. braune Nadelchen, wl., ll. in HCl u. NaOH (rot). H_2SO_4 -Lsg. violett, mit W. orangefarbig, beim Erwärmen bildet sich das bekannte *Dioxychinon*. — *2,3-i-Phenosafranin* (V.). Aus IV. mit Phenyl-o-phenylendiaminchlorhydrat in A. + wenig HCl (1 Woche bei Zimmertemp., 1 Tag bei ca. 60°), dann mit W. verd., ausäthern u. wss. Lsg. mit NaNO_3 sättigen. Nitrat, orangefarbig, ll. in W. Perchlorat, mkr. orangefarbige Nadeln. Chloroplatinat, $(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{Cl}_2)_2\text{PtCl}_4$, braunrote Krystalle, wl. in W. V. ist ein stark bas. Farbstoff u. gibt deutlich 4 Salzreihen: in rauchender H_2SO_4 braunrot, in 98%ig. H_2SO_4 olivgrün, beim Verd. mit wenig W. rotbraun, mit viel W. orangefarbig. Das eisäurige Salz fluoresciert. — *Dianilinochinonanil*, $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{ON}_3$. Diese lange bekannte Verb. entsteht auch aus 4-Acetamino-o-chinon (KEHRMANN u. HOEHN, l. c.), wenn man dessen alkoh. Suspension mit Anilin 24 Stdn. stehen läßt. Dunkelrotbraune Nadeln aus Lg., F. 207,5° (Helv. chim. Acta 8. 275—80. Lausanne, Univ.) LB.

Robert Fergus Hunter, *Die physiologische Wirkung gewisser Benzothiazole und Mercaptanderivate*. [Amino-4'-phenyl]-2-methyl-6-benzothiazol (*Dehydrothiotoluidin*) u. ähnliche Verbb. haben die Eigenschaft, schädigend auf die Haut von Gesicht u. Händen zu wirken. H. Lsgg. rufen unangenehme Eczeme hervor, besonders zwischen den Fingern. Ähnliche Beobachtungen wurden auch mit dem Dampf von *o-Aminophenylmercaptan* gemacht u. neuerdings auch bei dessen höheren Homologen, dem *o-Aminothiokresol*, das durch alkal. Spaltung von Dehydrothiotoluidin entsteht. Mildernde Wrkg. haben h. W. oder Behandlung mit 2%ig. wss. Phenol. (Journ. Chem. Soc. London 127. 911. London, Imp. Coll. of Sc. and Techn.) HORST.

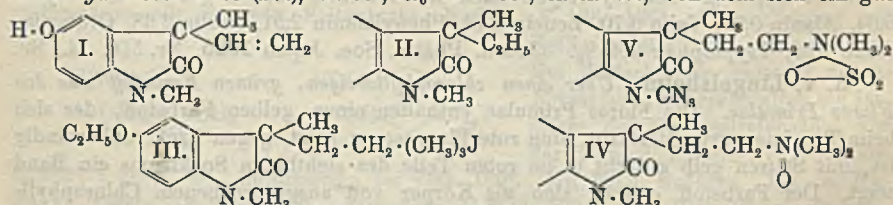
H. Thoms und Karl Bergerhoff, *Über Versuche zur Konstitutionserschließung des Lupanins*. Das *Lupanin* wurde zum Teil aus eingedickten Extrakten aus blauen Lupinen erhalten, wobei sich zum Alkaloidnachw. am besten Kaliumwismutjodid bewährte. Die freie Base krystallisiert sehr schwer. Aus PAe. Krystalle vom F. 44°. *Chlorhydrat*, bei 90° getrocknet, F. 127°; wasserfrei wird es über 210° weich, ohne zu schm. Zur Charakterisierung der Base eignet sich am besten das *Pikrat*, aus A. feine, strahlig angeordnete Nadeln vom F. 180°. *Lupanin* läßt sich bei 215—220°/10 mm unzers. dest. — *Lupaninmethyljodid*, F. 240—241°. Das daraus mit Ag_2O gewonnene *Lupaninmethylammoniumhydroxyd*, gelber Sirup, spaltet zwischen 210 u. 220° CH_3OH ab unter Regeneration von *Lupanin*. *Goldchloriddoppelsalz*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HAuCl}_4$, F. 190°. Die opt. Drehung bleibt dabei erhalten, so daß die Rückbildung des Lupanins nicht etwa durch Schließung eines zuvor aufgesprengten Ringes zustande gekommen ist. $[\alpha]_D^{18} = +83,22^\circ$ (W.; c = 2,403). — *BrCN* reagiert mit *Lupanin* unter Ringsprengung, wobei sich die Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{BrCN}$ (I), aus A. Pulver vom F. 122°, bildet. Mit H_2S u. NH_3 in alkoh. Lsg. entsteht aus diesem Prod. ein *Thioharnstoff*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{BrCN} \cdot \text{H}_2\text{S}$ (II), glänzende Schüppchen mit Krystall-A., F. 85°, werden bei 100° wieder fest u. sintern bei 140°, ohne wieder zu schm. Durch 30-std. Kochen mit 48%ig. HBr wird aus I die CN-Gruppe abgelöst. Die entstandene Base (III) wurde als Goldsalz, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O} \cdot \text{Br} \cdot \text{HAuCl}_4$, isoliert, hellgelbe Flocken vom F. 147—150°. — Im Gegensatz zum BrCN vermag *Chlorkohlensäureester* beim *Lupanin* keine Ringsprengung herbeizuführen. — Bei der Zn-Staubdest. erhält man neben bas. Prodd. auch einen KW-stoff vom Kp._{14} 118—125° mit 88,1% C u. 11,11% H, der möglicherweise mit dem bei der Kalischmelze gewonnenen Prod. mit 87,87% C u. 11,39% H ident. ist. Der bas. Anteil lieferte bei der Dest. unter 14 mm Druck 3 Fraktionen: 1. 85—96° (3,5 g), 2. 160—164° (4 g), 3. 210—220° (9 g). 1. ist eine leicht bewegliche, widerlich riechende Fl., die an der Luft bald braun wird. Kp._{755} 150—151°. Ist höchst-

wahrscheinlich α -Äthylpyridin. Pikrat, $C_7H_9N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$, aus A. gelbe Prismen, F. 139—140°. Die 2. Fraktion lieferte fast die gleichen Analysenzahlen wie die 1., zeigte jedoch doppeltes Mol.-Gew. Hg-Salz, $C_{14}H_{18}N_2 \cdot 2HgCl_2$, aus alkoh. Lsg.; zers. sich von 91° an. Fraktion 2 dürfte ident. sein mit dem bei der Kalischmelze erhaltenen bas. Anteil. Die 3. Fraktion war unverändertes Lupanin.



Die Gewinnung von α -Äthylpyridin bei der Zn-Staubdest. des Lupanins spricht dafür, daß in dieser Base mindestens ein α -substituierter Piperidining mit tertiärem N vorliegt, etwa gemäß Formel IV. Damit steht die Resistenz des Lupanins beim Hofmannschen Abbau sowie gegenüber Chlorkohlensäureester im besten Einklang. Da das V. eines N-Methyls weder durch die Kalischmelze, noch durch die Zn-Staubdest., noch durch den Hofmannschen Abbau wahrscheinlich gemacht worden ist, nehmen Vf. an, daß die relativ langsame Abspaltung von CH_3J bei der Zeisel'schen Best. auf dem Vorliegen der Gruppe: $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-$ beruht, aus der erst durch die Einw. der HJ eine Methoxylgruppe hervorgeht. Vf. stellen schließlich für das Skelett des Lupanins Formelbild V auf. (Arch. der Pharm. 263. 3—12. Berlin, Pharmazeut. Inst. der Univ.) OHLE.

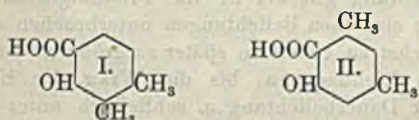
Max und Michel Polonovski, *Über die Oxeserinderivate*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 73; C. 1925. I. 1087.) Da die Verb. der Ψ -Geneserinreihe Deriv. des Oxindöls sind, so wählen Vf. für dieselben die Vorsilbe „Ox“. — Oxeserolen (I.) gibt ein gelbes, an der Luft sich rötendes Pikrat, F. 215°. I. nimmt bei der Hydrierung (+ Pd) leicht 2H auf u. geht in Hydrooxeserolen, $C_{12}H_{15}O_2N$ (II.), F. 200°, über, das in Ä. leichter l. ist als I. — Das Jodmethylat des Oxeseretholmethins (ψ -Geneseretholmethins) (III.) spaltet sich bei ca. 200° im Vakuum in $N(CH_3)_3$, HJ u. Oxeserolenäthyläther (nach I.), F. 60°, der schon früher (Bull. Soc. Chim. de France [4] 23. 335; C. 1919. I. 740) auf anderem Wege erhalten wurde. Die von STEDMAN u. BARGER (Journ. Chem. Soc. London 127. 247; C. 1925. I. 2004) unter der Bezeichnung Dehydroxeretholmethin beschriebene Verb. u. die aus derselben durch Hofmannschen Abbau erhaltene Verb. sind ident. mit Ψ -Geneseretholmethin u. Oxeserolenäthyläther. — Der Übergang von der Eserin- zur Oxeserininreihe läßt sich durch die verschiedensten Oxydationsmittel (J, Br, H_2O_2 usw.) verwirklichen. Mit überschüssigem H_2O_2 liefert Eseretholmethin außer Oxeseretholmethin auch das Aminoxyd dieser Base (IV.), F. 60°, $\alpha = -38^\circ$, ll. in W., von dem sich ein gut



krystallisiertes Chlorhydrat, F. 198°, gewinnen läßt. Von Zn u. HCl wird IV. zu Oxeseretholmethin reduziert, von SO_2 zum größten Teil in V. übergeführt, F. 193 bis 194° (Zers.). Diese Verb. zerfällt mit W. sehr leicht in H_2SO_4 u. Oxeseretholmethin. Analoge Aminoxyde geben Oxeserinmethin u. Oxeserolinmethin. — Ob der bas. Ring in den Verb. der Eserininreihe ein Piperidin- oder wahrscheinlicher ein Pyrrolidining ist, soll auf synthet. Wege entschieden werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1273—75.) LINDENBAUM.

Wochen dieses Glucosid ab. — Aus dem bei 60°/20 mm getrockneten Endocarp n. reifer Apfelsinen wurden durch Extraktion mit sd. CH₃OH (Soxhlet) neben Hesperidin eine ihm nahe verwandte Substanz vom F. 236—237°, ferner ein Prod. vom F. 253—254° sowie beträchtliche Mengen von Glucose erhalten. Vf. glaubt daher, daß das in W. swl. Hesperidin nicht als solches im Fruchtsaft vorkommt, sondern in Form I., leicht hydrolysierbaren Glucoseverb. Wahrscheinlich spielt das Hesperidin u. die verwandten Phenolglucoside in der Physiologie dieser Pflanzen die Rolle eines Glucosetransporteurs. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 1191—95. San Dimas [Cal.], Cal. Fruit Growers Exch.) OHLÉ.

Sankichi Takei, *Über Rotenon, ein wirksamer Bestandteil der Derriswurzel* [*Derris elliptica Benth.*]. Das aus der Wurzel von *Derris elliptica Benth.* durch organ. Lösungsmm. extrahierbare *Rotenon*, C₁₀H₁₈O₈, oder *Tubutoxin* (vgl. KARIYONE u. ATSUMI, Journ. Pharm. Soc. Japan 1923. No. 491, 6; C. 1923. I. 1399) konnte durch Extraktion mit Ä. oder A. in einer Ausbeute von 1,5—6% des Rohmaterials erhalten werden. — Tafeln oder Nadeln, F. 163°, geruch- u. geschmacklos, l. in organ. Lösungsmm., unl. in W. u. verd. Säuren, l. in Alkalien mit gelber Farbe. Die alkoh. Lsg. reduziert Fehlingsche Lsg. u. ammoniakal. Ag-Lsg. Minimal letale Dosis pro 100 g Ratte bei subcutaner Darreichung 0,00125 g. Phenylhydrazon C₁₈H₁₈O₄C₆H₅N₂, F. 242—245°. Methoxylzahl 1½. Mit konz. H₂SO₄ entsteht ein *isomeres Rotenon*, C₁₀H₁₈O₈, farblose Nadeln, F. 177—178°, ungiftig für weiße Ratten. Ein weiteres *Isomeres des Rotenons* vom F. 209—210° entsteht beim Erhitzen mit alkoh. Kali u. Durchleiten von H₂. Nadeln, wl. in A., l. in Bzl. u. Chlf., wl. in Ä. u. A., unl. in W., l. in h. Eg. mit grüner Farbe, reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., ungiftig. Mit Ozon entsteht aus Rotenon ein unbeständiges Peroxyd, das beim Kochen mit W. bis zu Oxalsäure abgebaut wird. Mit Diazomethan B. eines amorphen Prod. vom F. 116—118°, das mit HJ kein Methoxyl abspaltet. Mit (CH₃CO)₂O entsteht ein *Lacton* C₁₈H₁₆O₅, B. auch bei Einw. von H₂CrO₄ bei ca. 50° auf Rotenon, gelbe Nadeln, F. 232—233°. L. in A. u. Eg., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. beim Erwärmen; l. in alkoh. Kali u. konz. H₂SO₄. — *Rotenonon*, C₁₇H₁₄O₆, beim Erhitzen von Rotenon mit H₂CrO₄ in essigsaurer Lsg., gelbe Nadeln, F. 298°. L. in A. u. Eg., reduziert ammoniakal. Ag-Lsg., nicht aber Fehlingsche Lsg. Sublimation bei 260°. L. in Alkali u. konz. H₂SO₄ mit gelbroter Farbe. *Oxysäure* C₁₇H₁₆O₆, entsteht aus Rotenonon mit alkoh. Kali. Farblose Prismen, F. 250°, ll. in A. u. Ä., ammoniakal. Ag-Lsg. wird nicht reduziert. Mit FeCl₃ Rotfärbung. Mit Eg. + Zn B. von C₁₇H₁₈O₆, farblose Nadeln, F. 198°, leicht oxydabel. Beim Verseifen mit alkoh. Kali entsteht aus Rotenon eine *Säure* C₁₀H₁₀O₈ (?), wahrscheinlich eine Phenolcarbonsäure mit ungesätt. Seitenkette, Nadeln, F. 128—129°. Violettfärbung mit



FeCl₃, addiert Br aus äth. Lsg. Bei Kalischmelze entsteht daraus *Rotensäure*, wahrscheinlich ein Isomeres der Oxymesitylensäure von der Formel I. oder II., Nadeln, F. 182°, l. in h. W. Sublimation bei 150—160°. Mit FeCl₃ tiefblau. Ca- u. Ba-Salz, Tafeln, F. 220—230°. *Nitroderiv.* C₉H₉O₅.NO₂. Aus Rotensäure mit konz. HNO₃ gelbe Nadeln, F. 168°. Rotensäure entsteht auch unmittelbar bei der Kalischmelze von Rotenon oder Rotenonon. (Biochem. Ztschr. 157. 1—15. Tokio, Univ.) GUGGENHEIM.

C. F. Juritz, *Ergänzende Mitteilungen über die wirksamen Stoffe südafrikanischer Pflanzen.* (Vgl. Chem. News 126. 67; C. 1923. I. 1603.) Aus der Wurzelrinde von *Elaeodendron Croceum* konnte eine färbende Substanz in Form eines Glykosids u. Spuren eines Alkaloids isoliert werden. — In *Cotyledon Wallichii* Harv. konnte

kein Alkaloid u. kein Glykosid, im Bleiacetat-Nd. nur Spuren eines Glykosids nachgewiesen werden. (Chem. News 130. 225—26.) JUNG.

Carl G. Schwalbe, *Chemische Untersuchung des Holzes einer alten Amatiigeige*. Vf. stellt die Ergebnisse der Unters. von deutschem u. italien. Geigenholz u. Balsamfichtenholz in Vergleich zu denen von der Amatiigeige (vgl. SCHWALBE u. BECKER, Ztschr. f. angew. Ch. 33. 272; C. 1921. II. 381). Der Unterschied im A.-Bzl.-Extrakt ist durch das Alter des Amatiholzes bedingt. Der geringere Ligningehalt der Amati ist vielleicht durch das Beizen mit Salzlsgg. zu erklären, woher auch der höhere Aschengehalt rührt. In der Asche war MgCl nicht nachzuweisen; sie bestand vorwiegend aus Ca-Salzen. Die Behandlung mit Salzlsgg. führt ein rasches Altern des Holzes herbei, nimmt ihm die Quellfähigkeit u. lockert den Zellverband. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 346—48. Eberswalde.) JUNG.

A. Goris und M. Métin, *Über die chemische Zusammensetzung eines Bastards aus Aconitum anthora L. und A. napellus*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 968; C. 1925. I. 2384.) Nachdem gefunden worden war, daß Aconitum anthora u. A. napellus sich nicht nur hinsichtlich ihrer anatom. Struktur, sondern auch der Natur der in ihnen enthaltenen Alkaloide voneinander unterscheiden, war es von Interesse, einen Bastard aus diesen beiden Pflanzen zu untersuchen. Derselbe, den Vf. nach dem Entdecker seines Standortes „Bastard Randou“ nennen, gleicht äußerlich dem A. napellus, ist aber strukturanatom. von ihm verschieden. Die getrocknete u. gepulverte Pflanze lieferte 0,0151% Alkaloide, die in die Sulfate übergeführt u. an Meerschweinchen erprobt wurden. Die Verss. zeigten, daß ein Gemisch von Anthonin bezw. ps-Anthonin u. Aconitin vorliegt. Letzteres wurde auch an dem eigentlichen Prickeln auf der Zunge erkannt, seine Menge dürfte 2—5% des Gemisches betragen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1282—84.) LINDENBAUM.

E₃. Pflanzenphysiologie. Bakteriologie.

A. Curini Galletti, *Einfluß des Perisperms auf die Entwicklung des Embryos und sein Ersatz durch Nährlösungen*. Verss. mit Bohnen ergaben, daß die Entfernung des Perisperms vom keimenden Samen die Entw. des Keimlings in ungünstiger Weise beeinflusst. Man kann die Schädigung durch Einlegen des nackten Samens in Zuckerlsgg. (Saccharose u. Glucose) beheben. Mannose u. Galaktose üben diese Schutzwirkg. nicht aus. (Arch. Farmacologia sperim. 38. 185—91. Modena.) GRIMME.

Ernst Lehmann, *Keimungsversuche mit Samen von Lythrum Salicaria*. Belichtungsverss. u. Einfluß sehr schwacher HCl-Mengen auf die Keimungsenergie. In letzterem Falle wird die Keimung im Dunkeln durch 0,001—0,005 n. HCl nicht unerheblich gefördert. Bezüglich Belichtung gilt bei 31° das Produktgesetz. Bei unterschwelliger Belichtung führen die einzelnen Belichtungen unterbrochen durch Dunkelperioden steigender Länge zunächst zu gleichem, später zu größerem Erfolge als die Dauerbelichtung mit gleichen Lichtmengen, bis die Wrkg. der Einzelbelichtungen wieder auf die Wrkg. der Dauerbelichtung u. schließlich unter diese herabsinkt. Die Auffassung, daß das Licht auf das Innere des Samens, nicht auf die Samenschale wirkt, gewinnt an Bedeutung. — Kurvenzeichnungen von Produktkurven bei 25° bezw. 28° bezw. 31° in der Quelle. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 42. 55—60. 1924.) GROSZFELD.

Emile F. Terroine, S. Trautmann und R. Bonnet, *Quantitatives bioenergetisches Gesetz der Kohlenhydratbildung auf Kosten der Eiweißstoffe und Fette bei Pflanzenstoffen*. Durch Verss. an verschiedenartigen Samen gelangen Vf. zu der Feststellung, daß beim Übergang von Eiweißstoffen in Kohlenhydrate ein Verlust von 35%, der umgewandelten Energie eintritt, beim Übergange von Fetten ein solcher von 23%. Der letzte Wert stimmt nahe mit dem von ZUNTZ bei der

B. von Zucker aus Fetten berechneten (24%) überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1181—83.) SPIEGEL.

P. Boysen Jensen, *Studien über den genetischen Zusammenhang zwischen der normalen und intramolekularen Atmung der Pflanzen*. Vf. bestimmt den Quotienten C_2H_5OH/CO_2 bei normaler u. intramolekularer Atmung von Keimblättern der Erbse, Wurzeln von *Daucus carota*, Kartoffeln, Blättern von *Tropaeolum majus*, von *Sinapiskeimpflanzen* u. verschiedenen Trauben u. folgert aus der Unters., daß die höheren Pflanzen den Zucker auch direkt oxydieren können. Pflanzen mit kräftiger intramolekularer Atmung sind widerstandsfähiger gegen einen vorübergehenden Mangel an O_2 als solche mit schwacher intramolekularer Atmung. Es ist wahrscheinlich, daß die intramolekulare Atmung teilweise auch bei Ggw. von O_2 fort dauert u. daß bei Pflanzen mit kräftiger intramolekularer Atmung die normale Atmung entweder ausschließlich oder teilweise durch Oxydation von Zwischenprodd. der ersteren zustande kommt. (Kong. Danske Vidensk. Meddeler. 4. Nr. 1. 1—34. 1923.) TRÉNEL.

H. Lagatu und **L. Maume**, *Lineare Beziehung zwischen den sukzessiven Mengen von Phosphorsäure und Stickstoff, die im wohlgenährten Weinblatt enthalten sind*. Es ergeben sich ganz ähnliche Beziehungen wie zwischen dem Gehalte an Ca, Mg u. K (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 782. 932; C. 1925. I. 101. 1434). Es scheint daher bei der gut ernährten, ertragreichen Pflanze die Entw. der physiol. Verhältnisse bzgl. der Fertilisatoren im Blatte gewissen, sehr einfachen Gesetzen zu folgen. Das sich ergebende Optimalverhältnis kann als Anhalt dienen, um bei mangelhafter Ernährung u. schwachem Ertrag auf Mangel oder Überschuß eines Ernährungsbestandteils im Verhältnis zu den anderen zu schließen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 1179—81.) SPIEGEL.

Erwin F. Smith, *Die Bakterienkrankheiten der Pflanzen*. Kurzer Abriss der Entw. des Studiums der bakteriolog. Pflanzenkrankheiten u. Überblick über die Ergebnisse der eigenen Unters. u. die beim Studium der Pflanzenkrankheiten gebräuchlichsten bakteriolog. Methoden. (Rev. gén. des Sciences pures et appl. 36. 134—39. Washington, U. S. Dep. of Agric.) BERJU.

A. Danilow, *Zur Frage nach der Pigmentbildung bei den Pilzen*. Vf. benutzt zu seinen Verss. Kulturen von *Isaria virescens*. Er konnte zeigen, daß die Pigmentbildung sowohl vom Substrat wie auch vom Licht abhängig ist. Erstere bilden sich im Dunkeln auf Substraten von bestimmter Zus. Letztere sind ausschließlich Prodd. photochem. Rkk. Die Menge des N im Nährmedium bestimmt die Menge des Pigmentes. Je weniger N desto mehr Pigment. Steigerung des N-Gehaltes im Substrat verlangsamt die Pigmentbildung oder hebt dieselbe ganz auf. Die stärkste Wrkg. zeigen Ammonsalze u. Pepton, Aminosäuren halten die Pigmentbildung am wenigsten auf. Mg stimuliert dieselbe, Li unterdrückt die Pigmentbildung, Na ist ohne Wrkg. Die stimulierende Wrkg. der Phosphorsäure unterliegt keinem Zweifel. Temperatursteigerung äußert sich in der beschleunigten B. von gelbem Pigment. Die in der Dunkelheit farblos wachsenden Kulturen werden unter dem Einfluß des Lichtes rosa, orange u. orangerot gefärbt. Von den Zellen der *Isaria virescens* werden 7 Pigmente gebildet. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 43. 27—33. Leningrad, Botan. Garten.) BRAHM.

W. Aristowsky und **B. Hoeltzer**, *Ein neuer Nährboden zur Kultivierung der Spirochaete Obermeieri*. Gehirn von Kaninchen oder Rind wird in Stückchen von 0,5—1 ccm in Röhrchen mit einigen ccm physiol. NaCl-Lsg. gebracht, im Autoklaven 15 Min. bei 120° sterilisiert. Vor Beimpfung wird die NaCl-Lsg. durch 8 ccm frisches Pferdeserum ersetzt u. der fl. Nährboden mit Paraffinöl überschichtet, nach Impfung bei 35° bebrütet. Die Spirochäte entwickelt sich auf diesem Nährboden viel reichlicher als auf früher benutzten u. ohne daß period. Überimpfung auf andere Nährböden erforderlich ist. Die pathogene Wrkg. für weiße Mäuse

bleibt dabei erhalten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **94**. 448—52. Kasan, Univ.) SPIEGEL.

Shinnosuke Kimura, *Über Schleimbildung bei Bakterien unter dem Einflusse von Bakteriophagen*. Die zuerst von BORDEI u. CIUCA (C. r. soc. de biologie **83**. 1293; C. **1921**. I. 224) erwähnte Verschleimung von *Colibacillen* unter Einfluß gewisser Bakteriophagen wurde näher untersucht. Der Schleim hat den Charakter eines Sekretionsprod. Die schleimigen Kolonien lassen sich auf bakteriophagenfreiem Nährboden zunächst weiterzüchten, schlagen aber früher oder später in die nichtschleimige Ausgangsform zurück. Damit geht auch die Unempfindlichkeit gegen Bakteriophagen, die nicht nur gegen den die Verschleimung verursachenden, sondern gegen alle *Colibakteriophagen* bestand, verloren. Der in Fll. I. Schleim läßt sich frei von Bakterien u. Bakteriophagen gewinnen, hemmt dann die Wrkg. von Bakteriophagen in unspezif. Weise, vermag aber nicht die Vermehrung von zugleich mit n. Bacillen eingebrachten Bakteriophagen aufzuhalten. Verschleimte Bacillen geben an sich keinen Anlaß zur B. von Bakteriophagen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. **42**. 507—24. Prag, Dtsch. Univ.) SPIEGEL.

B. Bruynoghe und **W. Mund**, *Die bestrahlten Mikroben und der Bakteriophage*. Im Gegensatz zu den Mikroben (vgl. C. r. soc. de biologie **92**. 211; C. **1925**. I. 1753) verliert der Bakteriophage durch Bestrahlung mit Ra-Emanation die Fähigkeit zur Vermehrung nicht. (C. r. soc. de biologie **92**. 464—65. Louvain, Lab. de bactériol.) SPIEGEL.

E. Anbel und **J. Salabartan**, *Der Mechanismus der Wasserstoffbildung auf Kosten der Glucose durch den Bacillus coli*. Nach den vorliegenden Unterss. findet bei Züchtung von *Bac. coli* in Ringerlsg. mit 6‰ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. 20‰ Glucose in Ggw. von CaCO_3 die Zerlegung nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{CH}_3\cdot\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ statt. A. u. Essigsäure entstehen nach NEUBERG aus 2 Moll. $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}$. Da hierbei kein H_2 entsteht, muß man dessen B. auf höherer Stufe erwarten. Als Vorläufer des Aldehyds kommt *Brenztraubensäure* in Betracht, die auch gelegentlich in den Kulturen, besonders bei aeroben, nachgewiesen werden konnte. Diese kann aus Glucose nur nach der Gleichung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2 + 12000 \text{ cal}$ entstehen, also nach einem wahren Oxydationsvorgang unter Entbindung von H_2 ohne H-Acceptor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **180**. 1183—86.) SPIEGEL.

Florence B. Seibert, *Die Ursache vieler Fiebererscheinungen nach intravenösen Injektionen*. I. Bei Kaninchen erzeugt dest. W. oft Fieber, wenn es intravenös injiziert wird. Frische Dest. des W. beseitigt die Fieberwrkg., die durch bakterielle Prodd. hervorgerufen wird. Die in Frage kommenden Bakterien säuern Milch, gehören zur Gruppe der nicht chromogenen Bakterien. — Der fiebererzeugende Stoff wird leicht beim Kochen in saurer oder alkal. Lsg. zerstört. Er kann im Vakuum konz. werden, enthält N. — Man kann Tiere anaphylaktisch dagegen machen; auch Agglutinine werden gebildet. — Meerschweinchen u. Mäuse reagieren wie Kaninchen, Menschen auf 80—100 ccm. (Amer. Journ. Physiol. **71**. 621—51. Chicago.) MÜLLER.

Janet M. Bourn und **Florence B. Seibert**, *Die Ursache vieler Fiebererscheinungen nach intravenösen Injektionen*. II. *Die Bakteriologie in 12 Proben destillierten Wassers*. (Vgl. vorst. Ref.) Die fiebererzeugenden Bakterien gehören zur Gruppe XI (Gelatine nicht verflüssigt, Alkalibildung in Milch, schwach wirksam): *Bac. pinnatus*, *solitarius candicans*, *refractum*, *tiogense*; X (Coliarten ohne Indolbildung, ohne Gasbildung in Zucker. Gelatine nicht verflüssigt, Säurebildung in Milch, stark wirksam): *Bac. punctatus*, *lacticus*, *formicus*. Gruppierung nach JORDAN (Journ. Hyg. **3**. 1. 1903). (Amer. Journ. Physiol. **71**. 652—59. Chicago.) MÜLLER.

E₅. Tierphysiologie.

A. C. Ivy und A. J. Javois, *Beiträge zur Physiologie der Magensekretion. IV. Die Reizung der Magensekretion durch hydrolysierte Eiweißkörper.* Die Magensaftabsonderung wird angeregt durch Einführung von den Verdauungsprodd. aus Fett, Kohlenhydraten, von Aminosäuren u. Pepton in den Darm. — Dasselbe bewirken nach Einfuhr durch Magensonde: Fleisch, Säure, hydrolysiertes oder durch Pankreatin verdautes Casein. Auch die Sekretion im entnervten Magenblindsack wird angeregt. Atropin (1 mg), subcutan gegeben, hebt diese Reizwrkkg. auf. — 50 cem Gastrin per os genommen wirken stark safttreibend. Die hydrolyt. Verdauungsprodd. von Fleisch u. Casein wirken subcutan eingeführt nicht, dagegen vom Darm aus auf den Magen. (Amer. Journ. Physiol. **71**. 583—90. Chicago.) MÜLLER.

A. C. Ivy und A. J. Javois, *Beiträge der Physiologie der Magensekretion. V. Die Reizung der Magensekretion durch Aminosäuren.* (Vgl. vorst. Ref.) Von den zahlreichen untersuchten Aminosäuren wirkt nur β -Alanin sehr stark Magensaft treibend, weniger Glykokoll u. Cysteinhydrochlorid, doch auch diese nicht nach subcutaner Zuführung u. stets mit einer ziemlich langen Latenzzeit. Unwirksam waren: α -Alanin, Tyrosin, Leucin, Phenylalanin, Asparagin, n. Leucin, Arginin, Tryptophan u. Asparaginsäure. — In dem Hydrolyse-Verdauungsgemisch von Casein müssen andere, viel wirksamere Prodd. enthalten sein. — Polypeptide, Aminosäuren u. Amine dürften kaum bei der n. Darmverdauung die „Secretine“ sein. (Amer. Journ. Physiol. **71**. 591—603. Chicago.) MÜLLER.

A. C. Ivy und A. J. Javois, *Beiträge zur Physiologie der Magensekretion. VI. Die Reizung der Magensekretion durch Amine und andere Stoffe.* (Vgl. vorst. Ref.) In den Magen direkt eingeführt regen die Magensaftabsonderung an: Histamin, 3,4-Bihydroxyphenyläthylmethylamin („Epinin“), die HCl-Verbindungen von $C_2H_5NH_2$, CH_3NH_2 , $C_2H_5-CH_2NH_2$, ferner *i*-Amylamin, Amylamin, Pyrrolidin, *i*-Propylamin, Cholin, HCl-Betain, Sarcosin, β -Milchsäure, β -Chlorpropionsäure, Pikrinsäure, CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, A., Skatol. — Intravenös injiziert wirkt auch 0,0027 mg Histamin pro kg Hund, weniger u. unsicher Adrenalin. Subcutan wirkten: Histamin, Epinin, $C_2H_5-CH_2NH_2$. HCl, Cholin, Pikrinsäure. — In der Darmschleimhaut werden ziemlich große Dosen ihrer Wrkg. beraubt. — Per os oder subcutan zugeführt sind unwirksam: Glucosamin, Tyramin, Malonsäure, Pyruvinsäure, HCl-Guanidin; bisweilen bewirkt Adrenalin per os Magensaftabsonderung. — HCl-NH₂OH hemmt (per os). — HCl-Cholin hat eine Latenzzeit ähnlich wie „Gastrin“. Es wirkt via Darmschleimhaut auf den Magen. (Amer. Journ. Physiol. **71**. 604—20. Chicago.) MÜLLER.

Toshitane Matsuyama, *Über den Einfluß der rektalen Alkalizufuhr auf die Magensaftsekretion.* Klystiere von 100 cem 1—5%ig. NaHCO₃-Lsg. kurz oder mehrere Stdn. vor dem Essen veränderten die Magensaftsekretion nicht; eher war der Säuregehalt größer als zuvor. — Ebensowenig setzten Tropfklystiere von 500 cem 1,5%ig. Lsg. von NaHCO₃ die Acidität des Magensaftes herab. — Im Gegensatz zu den negativen Befunden am Menschen setzte Alkalizufuhr bei Hunden mit isoliertem kleinen Magen dessen Aciditätsabsonderung etwas herab, doch ist die Wrkg. auch individuell recht verschieden groß. (Journ. Biochemistry **4**. 199 bis 223. 1924. Tokyo.) MÜLLER.

Eloise Parsons, *Histamin, ein Bestandteil von Sekretinpräparaten.* Sekretin aus der Duodenalschleimhaut des Hundes enthält Histamin nicht in physiolog. wirksamer Menge. Die Wrkg. von Sekretinpräparaten auf Blutdrucksenkung u. Sekretion hängt nicht von ihrem vermeintlichen Histamingehalt ab. Histamin ist beständiger als Sekretin; dieses ist durch Phosphorwolframsäure nicht fällbar, n. l. in Amylalkohol. — Histamin wirkt stärker blutdrucksenkend u. weniger sekretionssteigernd als Sekretin. — Bei der Resorption aus der Duodenalschlinge werden beide ver-

ändert. Die Sekretinwrkg. vom Duodenum aus scheint nicht dem n. physiolog. Vorgang zu entsprechen. — Da Sekretinpräparate ihre sekretor. Wrkg. verlieren, ohne daß die Blutdrucksenkung ausbleibt, liegen entweder 2 verschiedene Stoffe oder einer in verschiedenen Stadien vor. (Amer. Journ. Physiol. 71. 479—501. Hull Labb.)

MÜLLER.

B. V. Anrep, Joan L. Lush und M. Grace Palmer, *Beobachtungen über Pankreasabsonderung*. Bei langdauernder Pankreasabsonderung infolge von Sekretinjektion nimmt Trypsin mit Enterokinase, Amylase u. Lipase parallel ab. Die Drüse ist aber nicht fermentarm geworden. *Pilocarpin* erzeugt noch fermentreiches Sekret. — Nach einer Ruhepause wird wieder besonders fermentreicher Saft abgesondert, auch nach Atropininjektion oder Vagusdurchschneidung. Es scheint, daß die Abnahme an Ferment von der Blutzufuhr zum Pankreas u. dem Allgemeinzustand des Tieres abhängt. — Die Lipasewrkg. muß in gepuffertem Lsg. best. werden: 5 ccm 1% ig. frisch bereitete Lsg. von Glycerintriacetat, 5 ccm Phosphatgemisch von p_{H} 7,8—8,0, 8 Tropfen 0,02% ig. Lsg. von Phenolrot, 3 ccm Pankreassaft. Messung der Zeit, bis $p_{[H]}$ 7,0 erreicht ist. (Kolorimetr. Vergleich.) In ungepufferten Mischungen wird die Wrkg. der Lipase durch die H-Ionen innerhalb weniger Minuten zerstört. (Journ. of Physiol. 59. 434—42. London.) MÜLLER.

A. J. Carlson, L. Hektoen und R. Schulhof, *Versuche, auf experimentellem Wege die Ausfuhr von Thyreoglobulin aus der Schilddrüse zu steigern*. Mittels Praecipitink. gegen Thyreoglobulinantiserum wurde der Gehalt des Blutes der Schilddrüsenvene an Schilddrüsensekret geprüft. Massage der Schilddrüse vermehrte vorübergehend die Sekretausfuhr. Reizung des Hals-sympathicus hatte keine konstante Wrkg., ebensowenig Injektion von *Adrenalin* oder *Pilocarpin*. — Die Ursache der Sekretregulierung bleibt unklar. (Amer. Journ. Physiol. 71. 548—52. Chicago.)

MÜLLER.

M. W. Gaskey und W. P. Spencer, *Die Wirkung von Adrenalin auf die Gehirntemperatur*. Bei Hunden fällt nach Adrenalinjektion in die Vene die Gehirntemp. zuerst steil, aber wenig, dann steigt sie stärker an, beides entsprechend dem anfängl. Anstieg u. folgenden Absinken des Blutdrucks. — Je kleiner die Adrenalinosis (Grenze: 0,00015 mg pro kg), um so deutlicher die Wrkg. auf Gehirntemp. u. Blutdruck. — Die Temp. des Muskels u. des Blutes in der Halsarterie steigt auch, letztere vor der Steigerung im Gehirn. — Zum Teil hängen die Änderungen der Temp. von Schwankungen in den oxydativen Vorgängen im Gehirn selbst ab. (Amer. Journ. Physiol. 71. 507—18. Ohio State Univ.)

MÜLLER.

A. Tournade und M. Chabrol, *Die Anämie der Hirnzentren, als Reiz für die Adrenalinsekretion*. Durch Symbioseverss. an Hunden (Anastomose durch die Nebennierenvene) wird gezeigt, daß Gehirnanämie einen Reiz für die Nebennieren zur stärkeren Adrenalinsekretion abgibt. (C. r. soc. de biologie 92. 590—93. Alger, Physiol. Lab. d. med. Fak.)

OPPENHEIMER.

A. Tournade und M. Chabrol, *Realität der physiologischen Adrelinanämie: Ihre cardio- und angiotonische Funktion*. Beitrag zu der Streitfrage, ob im Blut sich wirksame Mengen von der Nebenniere secernierten Adrenalinus befinden. Im Gegensatz zu GLEY wird die Frage hier bejaht. Verss. an Hunden. (C. r. soc. de biologie 92. 587—90. Alger, Physiol. Lab. d. med. Fak.)

OPPENHEIMER.

Gerty T. Cori, *Der Insulingehalt des Pankreas und anderer Gewebe bei mit Phlorrhizin vergifteten Tieren*. Bei Katzen fand sich kein Unterschied im Gehalt des Pankreas, der Leber, Muskulatur u. des Blutes, an *Insulin* gegenüber n. Tieren nach Phlorrhizinvergiftung (vgl. NASH u. BENEDIKT, Journ. Biol. Chem. 61. 423; C. 1924. II. 2594). (Amer. Journ. Physiol. 71. 708—13. Buffalo.)

MÜLLER.

Ernst Frey, *Die Verkürzung der Refraktärperiode am Froschherzen nach Insulin*. Am Herzen treten nach Insulin Erscheinungen auf, die einer schnelleren

Verbrennung der *Milchsäure* u. einem beschleunigten Aufbau dieser zu Betriebs-substanz entsprechen (kleinere Pulse, Verkürzung der Refraktärzeit, Superposition von Extrasystolen, Wegfall der kompensator. Pause). Das gleiche Bild zeigt sich auch nach Atropinisierung. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak 105. 343—48. Rostock, Univ.) WOLFF.

B. A. Houssay und **M. A. Magenta**, *Empfindlichkeit von Hunden ohne Hypophyse gegen Insulin*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 91. 1056; C. 1925. I. 709.) Bei mehreren Hunden, die die Entfernung der Hypophyse 1½—3 Monate überlebten, bewirkten 1,5 klin. Einheiten Insulin pro kg tiefe Senkung des Blutzuckers u. Tod in 4—14 Stdn., während n. Hunde u. einer ohne Hypophyse, Schilddrüse u. Nebenschilddrüsen überlebten. Der Blutzucker sank n. weniger tief, bei dem letzten blieb er erhöht. — Die Hunde ohne Hypophyse hatten wenig Glykogen in der Leber. (C. r. soc. de biologie 92. 822—24. Buenos Aires.) MÜLLER.

Christen Lundsgaard und **Svend Aage Holboell**, *Die Wirkung des Insulins und Lebergewebes auf Glucose in vitro. Studien über den Kohlehydratstoffwechsel*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 92. 395; C. 1925. I. 2385.) Im Gegensatz zum Muskelgewebe vermag das *Lebergewebe* in Ggw. von *Insulin* nicht, die α, β -Glucose in *neo-Glucose* zu verwandeln. Die während des Vers. aus der Leber durch Spaltung Glykogens frei gemachte Glucose ist nicht *neo-Glucose*, sondern α, β -Glucose. Andererseits vermag das *Lebergewebe* nicht, in Ggw. von *Insulin* aus der *neo-Glucose* Glykogen aufzubauen. Vff. nehmen daher an, daß dieses Kohlenhydrat auch *in vivo* aus α, β -Glucose entsteht. Die Leber dient also nur zur Speicherung des Zuckers in Form von Glykogen, nimmt aber nicht teil an dem oxydativen Abbau desselben. (C. r. soc. de biologie 92. 525—27. Kopenhagen, Univ.) OHLE.

Alfred Gottschalk, *Untersuchungen über die hormonale Regulation des intermediären Kohlenhydratstoffwechsels*. I. Mitt. *Die Bedeutung von Adrenalin und Insulin für die Verwertung von Traubenzucker durch die Warmblüterzelle*. In Leber- u. Muskelbrei von Kaninchen bei $p_{[H]} = 7,0$ u. Zusatz von Rivanol als Antisepticum wurde durch $CaSO_3$ die Störung der B. von CH_3-CHO durch *Suprarenin* erwiesen, d. h. eine Hemmung des oxydativen Zuckerabbaus. Im Körper kommt vermehrte Diastasierung des Glykogens u. Hemmung der anaeroben B. von *Milchsäure* durch Adrenalin hinzu: „Zuckerhochstauung“. *Insulin* wirkt umgekehrt. Setzt man zum Organbrei *Suprarenin* u. *Insulin* zu, so ist das Ergebnis entsprechend: geringere Aldehydmenge als durch *Insulin* allein. (Biochem. Ztschr. 155. 348—55. Dahlem.) MÜ.

Carl Voegtlin, **Edith R. Dunn** und **J. W. Thompson**, *Die antagonistische Wirkung einiger Zucker, Aminosäuren und Alkohole auf die Insulinvergiftung*. Gegen *Insulin* wirken als Gegenmittel: Glucose, Galactose, Fructose, Maltose, Milchzucker, Rohrzucker, Trehalose, Glycerin, d-Alanin; gering: Olivenöl u. Mannit. Unwirksam sind Inulin, *Milchsäure*, Pyruvinsäure, Glykokoll, Glutaminsäure. — Die Hypoglykämie geht zurück nach d-Alanin u. Glycerin. (Amer. Journ. Physiol. 71. 574 bis 582. Publ. Health Service.) MÜLLER.

Maurice B. Visscher und **Robert G. Green**, *Insulin und Körpertemperatur*. Beim Kaninchen verläuft die Blutzuckersenkung durch *Insulin* mit Abfall, Steigen oder ohne Änderung der Temp. Eine nahe u. direkte Beziehung besteht nicht. (Amer. Journ. Physiol. 71. 502—6. Minnesota.) MÜLLER.

Carl F. Cori und **Gerty T. Cori**, *Vergleich der Zuckerkonzentration im Arterien- und Venenblut während der Insulinwirkung*. (Vgl. Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 24. 465; C. 1925. I. 2238.) Die Differenz im Blutzucker vom Blut der Schenkelarterie u. Vene beträgt bei 1—2 Tage hungernden Kaninchen 1—13, im Durchschnitt 7 mg. — Nach Zufuhr von 5 g *Traubenzucker* pro kg ist der Unterschied im Stadium der Hyperglykämie größer. Er wird noch erheblicher, wenn außerdem

Insulin in Dosen injiziert wird, die die Hyperglykämie aufheben. *Insulin* bewirkt eine Vermehrung des Übertritts von Zucker aus dem Blut in die Muskulatur. — Bei n. Menschen ist die Blutzuckerdiffereuz zwischen Blut aus dem Finger u. der Armvene 2—9, im Durchschnitt 5 mg. Sie war dreimal $\frac{1}{2}$ u. 1 Stde. nach *Insulin* größer geworden. — Bei Diabetikern, die mit *Insulin* behandelt wurden, war die Differenz 2—3 Stdn. nach dem ersten Frühstück 0—28, bei unbehandelten 0—3 mg. Nach Eingabe von Zucker wird der Unterschied größer. Auch hier verschwindet unter *Insulin* der Zucker schneller aus dem Blut in die Muskulatur hinein (vgl. BURN u. DALE, Journ. of Physiol. 59. 164; C. 1925. I. 706). (Amer. Journ. Physiol. 71. 688—707. Buffalo.) MÜLLER.

T. Sakurai, A. Huruya und E. Inoue, *Über den Einfluß des Insulins auf einige Bestandteile des Blutserums*. Bei Kaninchen nach *Insulin*: Zunahme des W. im Blut. Rest-N u. Serumeiweiß bleiben unverändert. Lipidgehalt des Serums scheint abzunehmen. (Journ. Biochemistry 4. 333—44. 1924. Niigata.) MÜLLER.

L. Servantie, *Schwankungen des Milchsäuregehalts im Blut beim normalen Tier nach Insulininjektion*. Beim n. Hund u. Kaninchen nimmt die Milchsäure im Blut mit Fallen des Zuckergehalts nach *Insulininjektion* ab oder bleibt unverändert. Wenn man eine Zunahme gefunden hat, so sind Fehler in der Milchsäurebestimmung daran schuld. (C. r. soc. de biologie 92. 700—2. Bordeaux.) MÜLLER.

Bruno Mendel, Werner Engel und Ingeborg Goldscheider, *Über den Milchsäuregehalt des Blutes unter physiologischen und pathologischen Bedingungen*. IV. *Über den Milchsäuregehalt des Blutes nach Insulinzufuhr. Zugleich ein Beitrag zur Lehre vom Diabetes mellitus*. (III. vgl. Klin. Wchschr. 4. 542; C. 1925. I. 2234.) In Verss. an Gesunden u. bei einem Diabetiker zeigte trotz starker Senkung des Blutzuckers nach *Insulin* der Milchsäuregehalt des Blutes nur geringfügige Schwankungen. Der Zucker dürfte also nicht durch Abbau zum Verschwinden gebracht sein. Da nach Verss. von HEPBURN u. LATCHFORD sowie von NOBLE auch der Aufbau von Glykogen nicht in Betracht kommt, so kann nur, wie nach der Hyperglykämie infolge Zuckerezufuhr (l. c.), Stapelung im Gewebe in Betracht kommen. Die Wrkg. des *Insulins* beruht nur darauf, daß es die Gewebszellen zu vermehrter Zuckeraufnahme befähigt, möglicherweise durch die unter seiner Wrkg. auftretende relative *Alkalose*. (Klin. Wchschr. 4. 804—6. Berlin, Univ.) SPIEGEL.

H. Bierry und L. Moquet, *Glykolyse und Änderungen des anorganischen Phosphors im Blut in vitro*. (Vgl. C. r. soc. de biologie 92. 480; C. 1925. I. 2571.) Im defibrinierten Blut von Meerschweinchen, Kaninchen u. Hunden nahm der Gehalt an freiem Zucker während 24 std. Erwärmung auf 38—42° kontinuierlich ab; der Gehalt an anorgan. P nahm während der 1. Stde. gleichfalls ab, stieg dann jedoch wieder stark an. Diese Erscheinungen traten besonders deutlich auf bei Blutproben, denen auf 20 ccm Blut 2 ccm Phosphatlg. ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u. KH_2PO_4 ; $p_{\text{H}} = 7,4$) u. 0,8 ccm 4,75% ig. Glucoselsg. zugesetzt worden waren. Vff. schließen daraus auf ein vorübergehendes Auftreten von Hexosemonophosphat. (C. r. soc. de biologie 92. 593—96.) NITSCHÉ.

J. W. Pickering und J. A. Hewitt, *Die Wirkung von Oxalaten und Citraten auf das zirkulierende Blut*. Wie im Reagenzglas bewirkt Ca-Zusatz zu Oxalatblut in vivo Verkürzung der Gerinnungszeit. Die Thrombosen sind nicht die Folge der B. von Ca-Oxalatkrystallen im Plasma. — Wenn man Katzen kleine Mengen Na-Citrat intravasculär einspritzt, so gerinnt das Blut schneller, während große Mengen vorübergehend die Blutgerinnung ganz aufheben, so daß das entnommene u. geschüttelte Blut mehrere Stdn. fl. bleibt. Ca-Injektion nach Citratinjektion bewirkt bei Kaninchen intravasculäre Gerinnung, bei Katzen nicht. — Die Verhältnisse im zirkulierenden Blut sind ganz anders u. kaum vergleichbar mit denen im Reagenz-

glas nach Zusatz von Ca zu Oxalat- oder Citratblut. (Journ. of Physiol. 59. 455—59. London.)

MÜLLER.

O. S. Gibbs, *Über die Messung der Blutgerinnungszeit*. Je nach der Methode wechselt die Länge der Blutgerinnungszeit. Auch die Temp. hat große Bedeutung. Man muß jeden Vergleich von Gerinnung beim Menschen nach Durchtrennung kleiner Hautgefäße u. ähnlichem mit der von durch Kanüle entnommenen Tier-venenblut ablehnen. Kleinste Spuren A., CHCl_3 , Xylol u. andere verzögern die Gerinnung. (Journ. of Physiol. 59. 426—33. Edinburg.)

MÜLLER.

W. H. Howell, *Die Reinigung von Heparin und sein Vorkommen im Blut*. Das aus Hundeleber hergestellte „Heparin“ wurde nach diastat. Zerstörung des Glykogens durch umständliche Fällung mit Methylalkohol, Aceton, CdS u. wieder mit Aceton weitgehend gereinigt. Es enthält keinen S u. P; 2,7% N. Eiweißbrk. fehlen. 1 mg verhindert die Gerinnung von 40 ccm Blut. — Heparin hindert nicht die Rk. von Thrombin mit Fibrinogen. Es ist also selbst kein Antithrombin, aber es veranlaßt die B. von Antithrombin. Die Aktivierung von Prothrombin zu Thrombin wird aufgehoben. — Heparin kommt im zirkulierenden n. Blut vor. Seine Menge ist nach Peptoninjektion bei Hunden stark vermehrt. — Es scheint, daß Heparin n. das Blut in den Gefäßen flüssig erhält. Im geschlagenen Blut wird seine Wrkg. durch Phosphatide aufgehoben, die aus Blut- oder Gewebszellerfall stammen. (Americ. Journ. Physiol. 71. 553—62. Johns Hopkins Univ.)

MÜLLER.

K. Hintze, *Zur Frage der sogenannten phytotoxischen Wirkung des Blutersum*. Sowohl durch Sera Gesunder als durch solche von an verschiedensten Krankheiten leidenden Personen wurde das Wachstum der Würzelchen einer gelben Erbse im allgemeinen beeinträchtigt, wobei mit demselben Material vielfach erhebliche Schwankungen auftraten. Die wirksamen Substanzen dürften Salze sein, die möglicherweise bei dem veränderten Stoffwechsel Menstruierender in verstärktem Maße in die Haut gelangen. Für das Vorhandensein eines besonderen *Menotoxins* (vgl. MACHET u. LUBIN, Journ. Pharm. and Exp. Therapeutics 22. 413; C. 1924. I. 2440) ist durch derartige Verss. kein Beweis erbracht. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 94. 460—65. Leipzig, Univ.)

SPIEGEL.

Boldrino Boldrini, *Über einige biologische, im Frauenblutesum während und nach der Milchsekretion angetroffene Reaktionen*. III. *Nachweis proteolytischer Fermente, die fähig sind, die Eiweißstoffe der menschlichen Milch zu spalten*. Der Nachweis erfolgte mit allen Kautelen nach der Abderhaldenschen Methode im Blutesum von Wöchnerinnen u. stillenden Frauen. Wenige Ausnahmen lassen sich durch besondere Umstände erklären. Wie lange nach der Geburt oder nach Aufgabe des Stillens die Rk. anhält, konnte noch nicht festgestellt werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 33. II. 431—34. 1924. Roma, R. Univ.)

SPIEGEL.

Dujarric de la Rivière und Étienne Roux, *Flockung der Antimeningokokken-seren in Gegenwart alkoholischer Extrakte von Meningokokken*. Antimeningokokken-sera flocken in Ggw. einer mit physiol. Lsg. hergestellten Emulsion eines Gemisches von Benzogummi u. alkoh. Meningokokkenextrakt so, daß die Rk. makroskop. deutlich erkennbar ist. Mit antitox. Seren (Diphtherie, Tetanus) gibt das Verf. kein Resultat. Dagegen waren unter Verwendung der entsprechenden alkoh. Extrakte positive Ergebnisse zu erzielen bei Typhus, Paratyphus A u. B u. bei einem durch Vergiftung mit Amanitaarten gewonnenen Antiphallinserum. (Ann. Inst. Pasteur 39. 368—81.)

SPIEGEL.

Norio Ogata, *Vergleichend-histologische und serologische Untersuchungen des quergestreiften Muskels mit Bezug auf sein antigenes Verhalten bei der Wassermannschen Reaktion*. Manche quergestreifte Muskeln, beispielsweise der Chiai-Muskel des Thun- u. Bonitifisches, liefern alkoh. Extrakte, die als Antigene bei

der Wa.Rk. ausgezeichnet brauchbar sind. Die als Antigen brauchbaren Muskeln u. Organe zeichnen sich histolog. durch feine, mit verschiedenen Lipoidfärbungen färbare Körnchen aus. Muskeln mit lebhafter Funktion sind als Antigene wirksamer u. auch histolog. charakterisiert, Muskeln mit träger Funktion stehen in beiden Beziehungen zurück. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie I. 42. 486—500. Wien, Staatl. Serotherapieut. Inst.) SPIEGEL.

G. Wesenberg und **A. Hoffmann**, *Die Beeinflussung des Tetanustoxins durch einige oxydierend wirkende Körper*. Festes Tetanustoxin wird aus dem keimfreien Filtrat der Bouillonkulturen durch Aussalzen mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nach BRIEGER u. FRAENKEL so gut wie vollständig u. ohne wesentliche Zerstörung gewonnen, behält nach Trocknen, in gut geschlossenen Gefäßen bei 1—5° verwahrt, seine Giftigkeit mindestens 9 Jahre fast unverändert. Der Vers., Trockenpräparate durch Zusatz von wasserfreiem Na_2SO_4 zum Kulturfiltrat bis zur Bindung des gesamten W. zu erhalten, lieferte fast völlig ungiftige Prodd. — *Ortizon* (festes H_2O_2) zerstört das Toxin rasch, doch ist zur Zerstörung innerhalb 5 Min. ca. die 10fache Menge von jenem erforderlich, wobei außer der Menge auch die Konz. der Lsg. eine Rolle spielt. Viel wirksamer sind die Chlorpräparate *Caporit* (Ca-Hypochlorit) u. trotz festerer Bindung des Cl *Tolid* (p-Toluolsulfonamidnatrium), von denen 1 Teil ca. 10 Teile Toxin in 5 Min. zerstört. Das Cl im Caporit ist mindestens 100mal, dasjenige im Tolidnatrium ca. 240mal so aktiv gegen Tetanustoxin wie der O im H_2O_2 des Ortizons. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 94. 416—32. Elberfeld, Farbenfabr. vorm. FRIEDR. BAYER & Co.) SPIEGEL.

L. Emerique, *Wirkung einiger Nichteletrolyte auf den Schleim des Froschlaichs*. Beim Vers., die Einw. wechselnder NaCl-Mengen auf die Quellung des Froschlaichs festzulegen, wurde eine enorme Zunahme der Quellung beobachtet, wenn — um die Isotonie zu erhalten — Nichteletrolyte zugesetzt wurden. Im Verfolg dieser Erscheinung wurde bemerkt, daß diese Eigenschaft nicht nur *Saccharose*, *Mannit*, *Glycerin*, *Harnstoff* zukommt, sondern auch von einer Reihe organ. mehr oder weniger dissociabler Substanzen wie *Asparagin* geteilt wird u. zwar noch in hyperton. Lsgg. Im Original einige Zahlenwerte über prozentuale Gewichtszunahme bei verschiedenen Konz. (C. r. soc. de biologie 92. 850—53. Paris.) OPPENH.

G. Davis Buckner, **J. Holmes Martin** und **A. M. Peter**, *Die Beziehung von Kalkmangel zu der Befruchtung der Eier*. Wenn die Legehennen zu wenig Ca im Futter bekommen, entwickeln sich aus ihren Eiern keine oder schlecht entwickelte Hühnchen. — Vitaminmangel ist nicht anzuschuldigen. Vielleicht liegt die Ursache der Entwicklungsstörung in zu dünner Eischale u. daher zu starkem Verlust von W. oder nicht n. CO_2 -Austausch. (Amer. Journ. Physiol. 71. 543—47. Kentucky Agric. Stat. Lexington.) MÜLLER.

E. Grafe, *Probleme der Gewebsatmung*. Überblick über Methode u. bisherige Resultate. (Dtsch. med. Wchschr. 51. 640—42. Rostock, Med. Univ. Poliklin.) OPP.

V. B. Reader und **J. C. Drummond**, *Weitere Beobachtungen über Ernährung mit eiweißreicher Kost*. Ratten, die mit einer 45—90% Eiweiß enthaltenden Nahrung aufgezogen werden, wachsen nicht zu n. Größe heran. Sie sind sonst n., nur die Nieren sind abnorm groß, ohne mkr. Schädigungen aufzuweisen. (Journ. of Physiol. 59. 472—78. London.) MÜLLER.

Vladimir Korenchevsky und **Marjorie Carr**, *Weitere Versuche über den Einfluß der Ernährung der Eltern auf die Jungen*. III. *Der Einfluß von besonders großen Calciumdosen in der Nahrung der Mutter auf die Jungen während der Schwangerschaft*. (II. vgl. S. 60.). Gibt man der Mutter während der Schwangerschaft zur „Rachitis“-Nahrung sehr reichlich Lebertran u. Ca, so findet man bei den Neugeborenen nicht die Störungen, die Fehler des fettl. Faktors in der mütterlichen oder kindlichen Nahrung während der Lactationsperiode hervorruft. Mit Ca reichlich beladene

Butter wirkt nicht. Der Gehalt der Butter am fettl. Faktor schwankt sehr stark. — Auch der Zusatz von Ca zu einer in jeder Hinsicht vitaminreichen, Lebertran enthaltenden Nahrung ist von geringem Einfluß auf die Knochenbildung der Jungen, die nach der Milchperiode bei einer vitaminarmen Kost gehalten werden. (Biochemical Journ. 19. 112—16. LISTER Inst. London.) MÜLLER.

Vladimir Korenchevsky und Marjorie Carr, *Die Wirkungen von glycerophosphorsaurem Calcium, Natrium und saurem phosphorsaurem Natrium auf das Skelett von Ratten, die bei einer Diät gehalten werden, der nur der fettlösliche Faktor fehlt.* Zufuhr von Ca-Salzen, auch von glycerophosphorsaurem Ca per os heilt die Rachitis von Ratten nicht, die durch Fehlen des fettlös. Faktors erzeugt worden ist. Subcutane Injektionen von glycerophosphorsaurem Ca u. Na bessern die Verknocherung des Knochengewebes, während der W.-Gehalt gleich bleibt oder größer wird. Das Na-Salz ist weniger wirksam als das Ca-Salz, auch daran kenntlich, daß das histolog. Bild der Knochen in der Hälfte der Fälle nur beim Ca-Salz Besserung der Rachitis zeigt. — Im Vergleich zu Lebertran ist die Wrkg. aber recht gering. — Die Ca-Wrkg. scheint von der des Lebertrans prinzipiell verschieden zu sein. — Nach Injektionen von NaH_2PO_4 erfolgte entweder keine Änderung oder nur geringe Besserung des Ca-Ansatzes, sowie sie auch sonst bei so ernährten Tieren beobachtet wird. (Biochemical Journ. 19. 101—11. LISTER Inst. London.) MÜLLER.

Alfred F. Hess und Mildred Weinstock, *Übertragung antirachitischer Eigenschaften durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht auf unwirksame Flüssigkeiten und grüne Gemüse.* (Vgl. HESS, Science 60. 269; C. 1925. I. 539.) Nach Bestrahlung von verschiedenen antirachit. unwirksamen Fl. (Baumwollsamendöl, Leinsamenöl) mit der Quecksilberlampe waren diese imstande, Ratten vor Rachitis zu bewahren, wenn 0,1 ccm täglich der Rachitis erzeugenden Nahrung zugesetzt wurde. Dieser antirachit. Faktor wurde für längere Zeit von den bestrahlten Ölen erhalten. Ebenso hatte Weizen, der im Licht gekeimt u. mit der Quecksilberlampe bestrahlt wurde, eine antirachit. Wrkg.; war er hingegen im Dunkeln gekeimt, so blieb diese Wrkg. aus. Auch frisch gepflücktes Gemüse u. wachsendes grünes Gemüse (grüne Salatblätter) zeigten nur nach Bestrahlung den antirachit. Faktor, während sie sonst das Auftreten der Rachitis nicht verhindern konnten. (Journ. Biol. Chem. 62. 301 bis 313. 1924. New York, Columbia Univ.) HIRSCH-KAUFFMANN.

H. Aron und R. Gralka, *Die Speicherung und die Speicherbarkeit von Vitaminen.* Folgt auf eine Periode Vitamin-A-reicher Nahrung (fettlös. Faktoren u. als deren Träger Butter) eine solche mit Vitamin-B (W.-l.-Faktoren, als deren Träger Kleieextrakt), aber ohne Vitamin A, so verhalten sich die Vers.-Tiere, Ratten, zunächst, als ob sie beide Vitamingruppen erhalten. Folgt aber auf eine Periode Vitamin-B-reiche Fütterung eine solche mit Vitamin A, aber ohne Vitamin B, so ist diese Zusammenstellung nicht ausreichend. Zwischen den beiden Vitamingruppen A u. B besteht, auf Grund der Ratten-Verss., ein fundamentaler Unterschied. Vitamin A kann gespeichert werden, Vitamin B dagegen nicht oder nicht in nennenswertem Maße. (Klin. Wchschr. 4. 820—21. Breslau, Univ.) FRANK.

P. G. Shipley, *Die Heilung von rachitischen Knochen in vitro.* (Vgl. SHIPLEY, KINNEY u. MC COLLUM, Journ. Biol. Chem. 59. 177; C. 1924. II. 202.) Isolierte, in Serum und Plasma von n. oder im Heilungsstadium der Rachitis befindlichen Ratten gelegte Knochen von rachit. Tieren zeigten nach 48 Stdn. eine beginnende Verkalkung, die mit der bei der Heilung des Rachitis ident. ist. (Bull. of the JOHNS HOPKINS hosp. 35. 304. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 582. Ref. GYÖRGY.) WF.

Frederick S. Hammett, *Rachitis und Epithelkörperchen.* Die Knochenwachstumsstörungen bei Rachitis u. nach Exstirpation der Epithelkörperchen sind nicht gleichzusetzen. Im ersten nimmt der Ca-Quotient im Blute stark zu, im zweiten dagegen stark ab. Hypertrophie der Epithelkörperchen bei Rachitis dürfte ein

kompensator. Vorgang sein, dessen Zweck hauptsächlich in der Regulierung des Verhältnisses Ca : P im Blute besteht. (Endocrinology 8. 557—60. 1924. Philadelphia, WISTAR Inst.; Ber. ges. Physiol. 29. 582. Ref. GYÖRGY.) WOLFF.

Indō Senshū, *Ein Vergleich von Katjang Hidjo mit Yaenari in bezug auf ihren Gehalt an Vitamin B (antineuritische Faktor)*. Bei Hähnen wurde durch Heilung der Polyneuritis (Reisfutter) festgestellt, daß Katjang Hidjo etwa 50% mehr Vitamin enthält als Yaenari. (Journ. Biochemistry 4. 271—75. 1924. Tokyo.) MÜLLER.

F. Verzár und **F. Péter**, *Die Hypertrophie der Nebennierenrinde bei Mangel an Vitamin B. (Avitaminose und Inkretion)*. II. Mitt. (Vgl. SERZÁR u. v. BEZNÁK, Ber. ges. Physiol. 21. 95; C. 1924. I. 1404.) Bei Mangel an Vitamin B wird bei Tauben eine Hypertrophie der Nebennierenrinde histolog. einwandfrei festgestellt. Daher geht auch diese Hypertrophie ohne Mehrbildung von Adrenalin einher. Auch bei avitaminösen Ratten u. Kaninchen wird durch Rekonstruktion ihrer Nebennieren u. Gewichtsmessungen der Modelle von Mark u. Rinde eine bedeutende Hypertrophie der Nebennierenrinde festgestellt. So betrug das Verhältnis von Mark zu Rinde bei n. Ratten: 1:9, bei n. Kaninchen: 1:8, dagegen bei avitaminösen Ratten 1:14 u. bei avitaminösen Kaninchen: 1:12. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 659—65. 1924. Debreczen, Physiol. Univ.-Inst.) HIRSCH-KAUFFM.

F. Verzár, **Ester Kokas** und **A. Árvay**, *Die Bindung des Cholesterins im Nervensystem bei Mangel an Vitamin B. (Avitaminose und Inkretion)*. III. Mitt. Bei n. u. beriberikranken Tauben u. Ratten wurde das freie u. gebundene Cholesterin in Gehirn, Rückenmark u. peripheren Nerven bestimmt. Das freie Cholesterin nimmt bei der Avitaminose in allen Organen ab, dagegen das gebundene esterifizierte Cholesterin erheblich mehr zu als die Abnahme des freien Cholesterins beträgt. Besonders reichlich ist das Cholesterin im Nervengewebe vorhanden, u. zwar soll es am Aufbau der Axone beteiligt sein. Bei der experimentellen Beriberi ist der prozentuale gesamte Cholesteringehalt des Nervensystems infolge Zunahme des esterifizierten Cholesterins erhöht. Diese Störung des intermediären Cholesterinstoffwechsels wird auf eine Dysfunktion der Nebennierenrinde bezogen, die vielleicht inkretorisch die Bindung des Cholesterins regelt. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 666—74. 1924. Debreczen, Physiol. Univ. Inst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

F. Verzár und **B. Vásárhelyi**, *Die Funktion der Thyreoidea bei Mangel an Vitamin B. (Avitaminose und Inkretion)*. IV. Mitt. An überlebenden Muskeln von Tauben, Kaninchen u. Ratten wurde die Beeinflussung der Atmung durch verschiedene käufliche Thyreoideapräparate u. selbsthergestellte Extrakte aus Thyreoidea (Rind, Kaninchen, Taube) mit Ringerlsg. im *Barcroftapp.* studiert u. bei allen Präparaten eine Steigerung des O₂-Verbrauches nachgewiesen. So wird der O₂-Verbrauch der Muskeln von n. Tauben durch einen Extrakt aus ihrer eigenen Thyreoidea innerhalb einer Stunde um etwa 39,4% gesteigert. Ebenso wurde der O₂-Verbrauch der Muskeln von avitaminösen Tauben im Krampfstadium nach Zusatz von Thyreoideaextrakt einer n. Taube im Mittel um 27,4% gesteigert. Setzt man hingegen zum Muskel einer n. Taube den Extrakt aus der Thyreoidea einer an schwerer Beriberi erkrankten Taube hinzu, so erhält man eine Atmungssteigerung von nur etwa 7%. Demnach hat zwar der Muskel des avitaminösen die Fähigkeit zu atmen, in seiner Thyreoidea ist aber weniger stoffwechselsteigerndes Hormon vorhanden als beim n. Tier. Auf ähnliche Weise konnten die Vff. an Hand des Zuckerverbrauches bei überlebenden Kaninchenherzen im *Lockeapp.* eine Steigerung des Stoffwechsels am n. u. auch am avitaminösen Herzen durch Thyreoidea feststellen; andererseits enthielt die Thyreoidea der avitaminösen Tiere weniger oder kein den Stoffwechsel steigerndes Hormon. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 675—87. 1924. Debreczen, Physiol. Univ.-Inst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

F. Verzár und Ester Kokas, *Die Funktion des hämatopoetischen Apparates bei Avitaminosen, besonders beim experimentellen Skorbut. (Innere Sekretion und Avitaminose.)* V. Mitt. Bei Mangel an Vitamin B zeigten Kaninchen innerhalb einiger Wochen eine Anämie mit etwa 25% Abnahme der roten Blutkörperchen. Wintertiere hatten bedeutend niedrigere rote Blutkörperchenwerte als im Freien gehaltene Sommertiere. Die Anämie der immerhin schon anämischen Wintertiere wird durch die Avitaminose hoch gesteigert. Beim experimentellen Skorbut der Meerschweinchen (Mangel an Vitamin C) wird die Zahl der roten u. weißen Blutkörperchen nicht herabgesetzt. Nach Adrenalininjektion tritt bei diesen Tieren eine Lymphocytose in demselben Grade auf wie bei Normaltieren. Auch ist die Verdauungsleukocytose bei skorbutkranken Tieren ebenso stark wie bei n. — Extrakte von Milz u. Knochenmark rufen bei n. Meerschweinchen intrakardial injiziert eine Hämolyse hervor; diese hämolyt. Wrkg. wurde nicht beobachtet bei Darreichung von Extraktgemischen. Dagegen trat bei n. Tieren nach intrakardialer Injektion von Extrakten von Milz u. Knochenmark skorbutkranker Tiere, wie auch von Gemischen aus diesen Extrakten stets Hämolyse auf. Beim Skorbuttiere scheinen die „Antihämolysine“ von Milz u. Knochenmark zu fehlen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 206. 688—702. 1924. Debreczen, Physiol. Univ.-Inst.) HIRSCH-KAUFFMANN.

Kan-ichi Schimizu, *Experimentelle Untersuchungen über die Kohlenstoffausscheidung durch den Harn in der Norm, bei der Avitaminose, der Unterernährung und dem Hunger. Zugleich ein Beitrag zur Energetik im menschlichen und tierischen Körper.* Der Wert C:N im Harn des Hundes ist bei n. u. kalor. ausreichender Nahrung fast konstant. Er steigt bei Zunahme des Kohlenhydratgehalts der Nahrung u. auch bei Steigerung des Fettgehalts ohne Zunahme des Kaloriengehalts. — Beim Hungern steigt der Quotient C:N, da der Körper zunächst von N-freien Stoffen lebt. Im prämortalen Zustand sinkt der Quotient, da nun bei weiterem Fallen der C-Ausscheidung die N-Abgabe steil ansteigt bis endlich auch die erste zunimmt, zuerst weniger, dann abnorm tief. — Bei Avitaminose u. guter Resorption einer kalor. ausreichenden Nahrung steigt der Quotient infolge Zunahme des nicht bis zu CO₂ oxydierten C („dysoxydabler C“). Es wird mehr N-freies Material umgesetzt als n. (Abnahme von Fett u. Glykogen.) Der CO₂-Gehalt der Ausatemungsluft steigt nicht entsprechend an, der O₂-Verbrauch sinkt. Der N-Umsatz ist qualitativ nicht gestört. Die N-haltigen Stoffe werden nicht mangelhaft oxydiert. — Wenn Avitaminose mit Unterernährung kombiniert ist, so ist diese mangelhafte Oxydation der N-freien Stoffe mit der der N-haltigen (Aminosäuren) u. mit Acidose kombiniert u. der Quotient C:N im Harn steigt. (Biochem. Ztschr. 153. 424—55. 1924. Berlin.) MÜ.

Masakazu Hosokawa, *Über den Blutzucker des Kaninchens bei vitaminfreier Ernährung.* Bei Fehlen von B-Vitamin wird der Blutzucker des Kaninchens 1,5 mal höher als n. Im Lähmungsstadium nimmt die Zuckertoleranz ab u. das Maximum des Anstiegs nach Kohlenhydratzufuhr ist verzögert. — Eine Hypoglykämie zu Beginn der avitaminösen Fütterung wurde nicht beobachtet (im Gegensatz zu COLLAZO, Biochem. Ztschr. 136. 278; C. 1923. III. 462). (Journ. Biochemistry 4. 323—31. Osaka.) MÜLLER.

Bernhard Kugelmann, *Über die tryptische Verdauungskraft einiger Pankreasersatzpräparate.* Geprüft wurden Pankreon (Rhenania, Aachen), Pankreatin (MERCK), Pankreatin (RÖHM) u. Pankreas-Dispert (KRAUSE, München). Pankreon u. Pankreatin-Merck sind in Fällen, in denen durch Pankreasersatzpräparate die mangelhafte Pankreasfunktion unterstützt werden soll, dem Pankreas-Dispert u. dem Pankreatin-Röhm vorzuziehen, da sie durch die HCl des Magens in ihrer trypt. Kraft nicht geschädigt werden. (Klin. Wchschr. 4. 827. Frankfurt a. M., Univ.) FK.

Fr. N. Schulz, *Die Verdauung der Raupe der Kleidermotte (Tinea pellionella).* Die Raupe der Kleidermotte nährt sich im wesentlichen von den Keratinsubstanzen

der Haare. Das hauptsächlichste N-haltige Endprod. des Keratinstoffwechsels ist *Harnsäure*, die in der Hauptsache als saures NH_4 -Urat ausgeschieden wird. Der Cystin-S der Keratinsubstanzen erscheint im wesentlichen als Sulfat. Das Melanin der Haare passiert den Darm ohne sichtbare Veränderungen. (Biochem. Ztschr. 156. 124—29. Jena, Univ.)

WOLFF.

Ernst Mangold, *Über Kohlenhydrat- und Eiweißverdauung bei Tauben und Hühnern, und über das Eindringen von Verdauungsfermenten durch die pflanzliche Zellmembran*. Bei der Taube ist nach Verss. mit Stärkefütterung u. mkr. Unters. des Magendarminhalts an der diastat. Aufschliebung allein die Darmverdauung beteiligt. Auch bei alleiniger Stärkefütterung kommt es zu einer verhältnismäßig hohen Ausnutzung. Die Verdauung der Kleberzellen bei Körnerfütterung der Hühner geht nur bis zur völligen oder teilweisen Entleerung der mechan. eröffneten u. bis zu tropfiger Entmischung des Inhalts der dem Rande der Fragmente benachbarten Zellen, wobei Fetttropfen zurückbleiben. Bis zu einem geringen Grade dringen im Darm proteolyt. Fermente durch die Zellwand der Kleberzellen ein, am meisten beim Hafer, verstärkt bei geschroteten Körnern. Die Zellen von Gras, Salat, Kohl- u. Elodeablättern sind weitgehend ausverdaut. Da im Hühnermagen wie in vitro durch Pepsin-HCl keine Veränderung des Körnerzellinhalts u. nur Plasmolyse der Blätterzellen eintritt, so beschränkt sich auch die Proteolyse des Pflanzenzellinhalts auf den Darm. Sie kann auch durch Pepsin- u. Trypsinlsg. herbeigeführt u. durch Vorbehandlung des pflanzlichen Zellmaterials mit A. oder A.- u. Ä.-Extraktion oder mit Lipase außerordentlich verstärkt werden. Vorheriges Kochen der Körner setzt die Eiweißverdauung im natürlichen u. künstlichen Verdauungsvers. beträchtlich herab. (Biochem. Ztschr. 156. 3—14. Berlin, Landw. Hochsch.)

WOLFF.

Komajiro Nakashima, *Über die Resorption verschiedener Salzlösungen im Dünndarm*. (Vgl. Nagoya, Univ. Aichi Journ. of exp. med. 1. 99; C. 1925. I. 2083.) Bei Hunden mit Vellafisteln ist die Absonderung aus dem Jejunum viel stärker als aus dem Ileum u. der Gehalt an Carbonaten im Jejunum geringer. Der NaCl-Gehalt ist ziemlich konstant 0,36—0,46 g. — Der untere Teil des Ileum resorbiert Tyrodelsg. schneller als der obere Teil des Ileums. — Am stärksten ist die Resorption von W. aus Lsgg. von NH_4 -Salzen, langsamer bei K. Ca wird leichter als Mg, PO_4 viel besser als SO_4 resorbiert. — Zunahme der Blutalkalescenz steigert, der Acidität hemmt die Salzresorption. (Journ. Biochemistry 4. 277—315. 1924. Tokyo.)

MÜLLER.

Er. Schiff und W. Gottstein, *Wie verhält sich die Acidität des Duodenalinhalt bei Verabreichung von sauren Milchmischungen?* Nach Verss. an Hunden mit Duodenal- u. Jejunalfisteln kann die Heilwrkg. der Buttermilch nicht auf Entstehung von Acidität, welche Colibakterien abtötet, in den oberen Darmabschnitten beruhen. Bei Verabreichung einer annähernd neutralen Nahrung war der Duodenalinhalt saurer, bei saurer Nahrung alkalischer. (Jahrb. f. Kinderheilk. 107. [3] 57. 99—103. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 593. Ref. GOTTSSTEIN.)

WOLFF.

R. Hilton und F. Eichholtz, *Der Einfluß chemischer Faktoren auf den Koronarkreislauf*. Am Herz-Lungenpräparat wurde im Gegensatz zu der bisher allgemein angenommenen Auffassung, daß die Weite der Koronargefäße durch die Stoffwechselprodd. des Herzmuskels reguliert wird, festgestellt, daß die Höhe der O_2 -Spannung die Koronargefäßwand direkt beeinflusst: Bei Fallen der O_2 -Spannung Erweiterung u. Zunahme des Koronarkreislaufs (unter 20% maximal), ebenso bei Zusatz von mol/3000 bis mol/600 HCN zum Blut. CO_2 oder Milchsäure haben demgegenüber nur eine recht geringe gefäßerweiternde Wrkg. auf die Kranzgefäße. Die Zunahme bei Asphyxie ist danach eine Folge der Sauerstoffverarmung, nicht von Stoffwechselschlacken („metabolites“). — Durch HCN lassen sich 2 Klassen

von Geweben unterscheiden: 1. Ihre Tätigkeit verläuft anaerob u. der O₂-Bedarf ist für die Erholung erforderlich: Skelett- u. Herzmuskel, Speicheldrüsen. 2. Ihre Tätigkeit ist direkt abhängig von der O₂-Aufnahme: Niere, glatter Arterienmuskel der Kranzgefäße u. vielleicht anderer Arterien, vielleicht auch der glatte Darmmuskel. (Journ. of Physiol. 59. 413—25. London.)

MÜLLER.

G. A. Clark, *Die Wirkung des Vagus auf die Langerhansschen Inseln. I. Vagushypoglykämie.* Beim Kaninchen erzeugen Stoffe, die die parasymph. Nerven reizen (*Pilocarpin*, *Guanidin*) Senkung des Blutzuckers. Die Wrkg. fehlt meist nach Durchtrennung des rechten Vagus, bisweilen auch nach der des linken Vagus. — Man soll bei Verwendung der Vagusreizmittel beim Diabetiker vorsichtig sein, da diese Stoffe vielleicht die Langerhansschen Inseln erschöpfen. (Journ. of Physiol. 59. 466—71. Sheffield.)

MÜLLER.

K. Dresel und **R. Sternheimer**, *Die Rolle der Lipide im vegetativen System. Ein Beitrag zur Frage nach dem Wesen der Vagus- und Sympathicuswirkung.* Ein Gemisch von *Lecithin* u. *Cholesterin* in Ringer-Lsg. wird in seinem physikal.-chem. Verh. durch K u. Ca wie auch durch OH u. H-Ionen antagon. beeinflusst. Die vegetativ erregenden Gifte, *Cholin* u. *Adrenalin*, wirken auf obiges Gemisch ebenso antagon. wie K u. Ca. Die Cholin-Wrkg. wird durch K, die Adrenalin-Wrkg. durch Ca verstärkt, die Wrkg. beider durch die jeweils entgegengesetzten Elektrolyte abgeschwächt bzw. umgekehrt. Im biolog. Vers. ergibt sich eine antagon. Wrkg. von *Lecithin* u. *Cholesterin* in dem Sinne, daß *Lecithin* einen vag. Zustand, *Lecithin*-zusatz einen sympath. Zustand der Gewebe hervorruft. Da nun in jeder Zelle *Lecithin* u. *Cholesterin* enthalten sind, die Lipide ferner eine große Bedeutung für die cellularphysiolog. Verhältnisse in der Zelle besitzen, da ferner innige Beziehungen des Nervensystems zu den Lipiden bestehen, so ist die Annahme berechtigt, daß der physikal.-chem. Zustand der Lipide für die Funktion der Zellen von entscheidender Bedeutung ist. (Klin. Wchschr. 4. 816—19. Berlin, Charité.) Fk.

Silvio Rebello und **J. Fontès**, *Die rhythmischen Bewegungen des Skelettmuskels in Salzlösungen (Natriumcitrat und Bariumchlorid).* In isoton. Lsgg. von Na-citrat (2,26%) oder von BaCl₂ (1%) mit Zusatz von 0,28% NaCl (Lsgg., die die gleiche Leitfähigkeit wie 0,75% NaCl besitzen u. denen durch einige Tropfen Citronensäure in einem Fall, im andern durch sek. Phosphat (m/7,5) ein p_H von 7,4 erteilt ist), fangen die Muskeln an, spontan in rhythm. Zuckungen überzugehen; manchmal von solcher Periodizität, daß Verf. von einer „cardialisation“ des Muskels sprechen. Bei BaCl₂ setzen die Zuckungen später ein als bei Na-Citrat. In beiden Fällen verlangsamt K-Zusatz die Zuckungen. Ca-Zusatz hat bei BaCl₂ keinen Einfluß, bei Na-Citratlsgg. hebt er die Zuckungen auf. (C. r. soc. de biologie 92. 909—12. Lissabon.)

OPPENHEIMER.

P. Carnot, **R. Grénard** und **Gruzewska**, *Die Vitalfärbung mit Neutralrot als Maßstab für die Ionenkonzentration lebender Organe.* Es wird zunächst festgestellt, welche Farbe die verschiedenen Organe bei Injektion von Neutralrot annehmen, daraus läßt sich auf die aktuelle Rk. der betreffenden Organzellen schließen. Als zweites wurde mit Neutralrot der Reaktionszustand des Magens u. Pankreas unter verschiedenen physiolog. Sekretionsbedingungen bestimmt u. erkannt, daß die sezernierenden Zellen sauer reagieren, während das Sekretionsprod. alkal. ist u. umgekehrt. (C. r. soc. de biologie 92. 865—68. Paris.)

OPPENHEIMER.

G. F. Rochat und **J. S. Steyn**, *Der Einfluß von Calciumchlorid auf die Produktion der intraokularen Flüssigkeit und auf den Augendruck.* Nach manometr. Messungen wird die Produktion der intraokularen Fl. bei Kaninchen nach CaCl₂-Injektionen im Laufe der ersten 20 Min. bedeutend vermehrt, dann deutlich u. länger vermindert, beides unabhängig vom Blutdruck, der n. blieb. Im Anfang stieg der intraokulare Druck auf 45 mm Hg für ½ Stde. u. sank dann während

der Versuchsdauer unter die Norm. Nach CaCl_2 -Injektion ist auch die Fluoresceinabscheidung in die vordere Augenkammer vermehrt. (Brit. Journ. of ophthalmol. 8. 257—66. 1924. Groningen, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 635—36. Ref. HAGEN.) WO.

Eugen F. Du Bois, *Graphische Darstellung des respiratorischen Quotienten und der Calorienzahlen, die durch Eiweiß, Fett und Kohlenhydrat geliefert werden*. Schemat. Aufzeichnung der bekannten Daten. (Proc. of the soc. f. exp. biol. a. med. 21. 62 bis 63. 1923; Ber. ges. Physiol. 29. 587. Ref. GOTTSCHALK.) WOLFF.

J. Loiseleur, *Über den Mechanismus der therapeutischen Wirkung der Suspensioide*. Im Laufe der Unterss. über die Wrkg. der Kolloide in der Proteolyse (vgl. HOGOUNENQ u. LOISELEUR, Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 791; C. 1925. I. 105) wurde der katalyt. Einfluß auf die hydrolyt. Spaltung von Protiden untersucht u. eine grundlegende Verschiedenheit in der Wrkg. eines Suspensoids auf ein Albumin festgestellt, je nachdem dieses sich in kolloidem Zustande befindet oder nicht. So wird in kolloidaler Lsg. von Eiweiß mit NaOH durch Kollargol die Katalyse negativ katalysiert, in Lsg. von vorher ausgeflocktem, dann wieder mit NaOH in Lsg. gebrachtem deutlich positiv. Das gleiche gilt für Serum. Die Dinge spielen sich ab, als ob die therapeut. Wirksamkeit der Suspensioide auf die elektive Spaltung der Flockungen des Blutes zurückzuführen sei, während die n. kolloiden Elemente des Mediums unbeeinflusst bleiben. (Bull. Soc. Chim. Biol. 6. 861—64. 1924. Lyon, Fac. de méd.) SPIEGEL.

G. Koerbler, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der Cl- und Ca-Ionen auf die Entwicklung des Krebses*. Ratten, denen Sarcomfragmente gleicher Größe eingepfropft worden waren, wurden wiederholt Maximaldosen von konz. NaCl- u. Calciumdipropanoldiphosphitlsgg. injiziert. Ein Einfluß dieser Injektionen auf die Entw. der Tumore in einer bestimmten Richtung war nicht zu erkennen. (C. r. soc. de biologie 92. 628.) NITSCHKE.

Francesco Alessio, *Über die vermutliche Fähigkeit der Schleimteile des Dickdarmes und des Mastdarmes, Nicotin zurückzuhalten*. Die Einführung von Nicotin in die mesenterische Vene löst eine Hypertension, später eine Hypotension aus, jedoch nicht in dem Maße wie bei direkter Einführung in die allgemeine Blutbahn. Dies beruht darauf, daß die Darmschleimzellen Nicotin zurückhalten. (Arch. Farmacologia sperim. 39. 94—96. 97—103. Padua.) GRIMME.

J. Schüller, *Über den Antagonismus einiger Lokalanästhetika gegenüber dem Coffeineffekt am Muskel*. (Vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 105. 224; C. 1925. I. 2636.) *Novocain* kann eine komplette Coffeinstarre nicht aufheben, verhindert dagegen in geeigneter Konz. oder prophylakt. angewandt alle Wrkgg. des Coffeins am quergestreiften Muskel. Der Antagonismus ist reversibel. Er beruht nicht auf einer Lähmung des Muskels durch *Novocain*. *Cocain* ist schwach, *Anästhesin* stark wirksam, *Atropin* prakt. unwirksam. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 105. 299 bis 306. Köln, Univ.) WOLFF.

Jean Régnier, *Über die Verstärkung der anästhetischen Wirkung an der Cornea von Cocainchlorhydrat durch Alkalinisierung*. (C. r. soc. de biologie 92. 605—8. — C. 1924. II. 1604.) OPPENHEIMER.

Stephen d'Irsay und Walter S. Priest, *Über die Wirkung von Chloralhydrat auf das Herz und den quergestreiften Muskel*. 0,25—0,50% Chloralhydrat in der durchströmenden Ringerlsg. bewirkt zuerst Zunahme der Latenzzeit, dann Lähmung des Nerven, zuletzt Lähmung des quergestreiften Muskels selbst. — Beim durchströmten Froschherz erzeugen 0,0025—0,0075% Lähmung des Sinus, Verlängerung der Überleitungszeit, Zunahme der Latenzzeit. (Americ. Journ. Physiol. 71. 563 bis 573. Chicago.) MÜLLER.

Curt Alfred Guttman, *Klinische Erfahrungen mit Dicodid, einem neuen Körper der Morphingruppe in der Zahnheilkunde*. *Dicodid (Hydrocodeinon)*: schmerz-

stillende Wrkg. ohne Eintreten von Schlüfrigkeit; außerdem Herabsetzung der Schleimhautreflexerregbarkeit. (Zahnärztl. Rdsch. 34. 114. Charlottenburg.) BUSCH.

George M. Curtis, *Die Wirkungsweise der spezifischen Diuretica*. Nach intramolekulären Injektionen von 0,12 g *Euphyllin* entstand bald eine profuse Diurese. Vf. bestimmte in kurzen Intervallen den NaCl-Geh. des Blutes, der kurz vor dem Einsetzen der Diurese rapid anstieg. Blieb die Diurese aus, so fehlte auch der voraufgehende NaCl-Anstieg im Blute. Wurden gleichzeitig mit dem *Euphyllin* 100 ccm asept., 6,7%ig. Rohrzucker-Lsg. in die Bauchhöhle des Kaninchens injiziert, so wanderte nach den osmot. Regeln sehr schnell Chlorid aus dem Blut in das experimentell gesetzte Cl-freie Exsudat. Die diuret. Wrkg. verminderte sich ganz bedeutend, mindestens um $\frac{2}{3}$, war verzögert u. früher abklingend. Die Wrkg. der spezif. Diuretika auf die Diurese kommt wesentlich dadurch zustande, daß zwischen Gewebe u. Blut eine Änderung eintritt, speziell eine rasche Veränderung im Chlorid-Geh. des Blutes. Sekundär ist die unmittelbare Wrkg. auf die Nierenzellen, ebenso alle Momente, welche zu einer mechan. Theorie der Wrkg. der Diuretika führten. (Klin. Wechschr. 4. 824—25. Bern, Univ.) FRANK.

T. Gordonoff und **T. Amakawa**, *Über die diuretische Wirkung von Chlorophyll*. (Vgl. GORDONOFF, Klin. Wechschr. 4. 409; C. 1925. I. 2174.) Chlorophyllin-Na wirkte bei Kaninchen in manchen Fällen diuretisch. (Biochem. Ztschr. 157. 333—38. Bern, Pharmakol. Inst.) WOLFF.

Ch. Richet fils, *Die Wirkung saurer Lösungen auf die diuretische Wirksamkeit der Nierenperfluationsflüssigkeit*. Die wirksame Substanz der Nierenperfluationsfl. fällt aus der alkal. Lsg. beim Ansäuern mit Essigsäure aus u. zwar bei p_H 8,2 bis 7,2. Bei einer Acidität von p_H 6,2 wird sie zersört. Aber auch durch die Fällung bei p_H 8,2—7,2 büßt die Substanz einen beträchtlichen Teil ihrer diuret. Wirksamkeit ein.. Durch 2 bis 3-malige Wiederholung dieses Reinigungsverf. verschwindet sie fast vollständig. (C. r. soc. de biologie 92. 486—88.) OHLE.

Ch. Richet fils und **G.-A. Minet**, *Fällung der diuretischen Substanz der Nierenperfluationsflüssigkeit durch Sättigung mit Natriumchlorid; ihre Lösung in Alkalien*. (Vgl. vorst. Ref.) Die diuret. wirksame Substanz der Nierenperfluationsfl. wird durch Sättigen mit NaCl gefällt, jedoch in so feiner Verteilung, daß sie nicht filtrierbar u. daher nur durch Centrifugieren abzutrennen ist. Zu lange Berührung mit gesätt. NaCl-Lsg. ist schädlich. Das einmal gefällte Prod. löst sich wieder in Alkalicarbonatlsgg. verträgt aber keine Sterilisation bei 105°, da es dabei koaguliert. Die diuret. Wirksamkeit dieses Nd. ist nicht auf beigemischte Mineralsalze zurückzuführen, da sie nach 48std. Dialyse unverändert ist, andererseits die durch Versäuerung gewonnenen Salze unwirksam sind. Die Durchströmungsfl. der Milz oder Lunge wirkt nicht diuret. (C. r. soc. de biologie 92. 488—89.) OHLE.

Alfred Gebert, *Antricin*. Das Präparat Antricin, *Chlorzimaldehyd*, ist als Antisepticum in der Zahnheilkunde mit Erfolg anwendbar. (Zahnärztl. Rdsch. 34. 40—41. Berlin.) BUSCH.

S. La Mendola, *Einfluß von Wismutpräparaten auf die geformten Elemente des Blutes und auf das Arnethsche Schema*. Tierversuche mit *Bismurol* u. *Luatol* ergaben keine Toxizität dieser Verbb. Die Zahl der roten Blutkörperchen bleibt unverändert, die weißen Blutkörperchen u. die Neutrophilen werden vermehrt, so daß dem Bi eine stimulierende Wrkg. auf die B. der weißen Elemente zugesprochen werden kann. Es besteht somit eine Analogie zwischen Neosalvarsan u. Bi. (Arch. Farmacologia sperim. 39. 104—21. Palermo.) GRIMME.

F. B. Hofmann, *Über Ionenwirkungen am Herzen*. Nach Verss. an Frosch- u. Säugetierherzen mit Variation des Na-, K- u. Ca-Gehalts der Durchströmungsfl. wird geschlossen, daß das Optimum der Konz. an Na-Ionen für die Automatie des Froschventrikels weit unter dem Gehalt des Blutes an Na-Ionen liegt, während

beide für den Venensinus ungefähr zusammenfallen. Am Säugetierherzen ist der Unterschied geringer. (Biochem. Ztschr. 156. 278—86. Berlin, Physiol. Inst.) WO.

Luigi Tocco-Tocco, *Die feinen strukturellen Änderungen, die sich beim Frosch in der Querstreifung der Myofibrillen unter der Einwirkung einiger Alkaloide und am Herzen wirksamer Glucoside beobachten lassen.* Untersucht wurde die Einw. von Digitalin, Strophanthin, Adonidin, Helleborein, Nicotin, Pilocarpin u. Atropin auf das histolog. Bild. (Arch. internat. de pharmaco-dyn. et de thérapie 29. 359—76. 1924. Messina, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 814—15. Ref. LAQUER.) WOLFF.

W. Steinhausen, *Über die scheinbare Umkehr der Richtung des Verletzungsstromes beim Gastrocnemius.* Der konstante Strom bei Acetylcholin- Kontraktur kann als gewöhnlicher Verletzungsstrom gedeutet werden; seine umgekehrte Richtung ist durch den Faserverlauf bedingt. (Biochem. Ztschr. 156. 201—5. Frankfurt a. M., Inst. f. animal. Physiol.) WOLFF.

Harald Lundberg, *Wirkung des Hydrastinins auf die autonome Innervation des Säugetierdarms.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 91. 1095; C. 1925. I. 406.) Hydrastinin wirkt am Darm lähmend. Der Angriffspunkt sitzt an den peripheren Nervenenden. (C. r. soc. de biologie 92. 644—46. Upsala, Univ.) OPPENHEIMER.

Harald Lundberg, *Wirkung des Hydrastinins auf die autonome Innervation des Kaninchenuterus.* Sowohl auf die sympath. wie parasymph. Nervenenden des Uterus wirkt Hydrastinin lähmend. Die erregende Adrenalinwrkg. wird in eine lähmende verwandelt. (C. r. soc. de biologie 92. 647—49. Upsala, Univ.) OPPENH.

Harald Lundberg, *Wirkung des Hydrastinins auf die autonome Innervation des Herzens.* Wie am Darm u. Uterus (vgl. vorst. Ref.) wirkt Hydrastinin auch am Herzen lähmend. (C. r. soc. de biologie 92. 650—53.) OPPENHEIMER.

Karl-Herman Bergengren, *Adrenalinwirkung auf die Blutgefäße.* In Abwesenheit von Ca wirkt Adrenalin gefäßerweiternd. (C. r. soc. de biologie 92. 635—37. Upsala, Univ.) OPPENHEIMER.

Karl-Herman Bergengren, *Einfluß des Eumydrins auf die Gefäßwirkung des Adrenalins.* Zwischen der pharmakolog. Wrkg. des Eumydrins u. Atropins können weder qualitative noch quantitative Unterschiede bemerkt werden (Adrenalin-Gefäßkr., d. h. sympath. Innervation der Gefäße als Testobjekt). (C. r. soc. de biologie 92. 631—34. Upsala, Univ.) OPPENHEIMER.

Bo Claesson, *Wirkung des Alkaloids der Lobelia auf die autonome Innervation des Herzens.* (Vgl. C. r. soc. de biologie 92. 638; C. 1925. I. 2710.) Lobelin entwickelt keine lähmenden Wrkkg. auf die vegetativen Nervenendemente. (C. r. soc. de biologie 92. 640—43. Upsala, Univ.) OPPENHEIMER.

R. B. Sayers, W. P. Yant und J. H. Hildebrand, *Helium-Sauerstoffgemische als Vorbeugungsmittel gegen die Taucherkrankheit.* Vf. beschreiben mit Tieren u. Menschen ausgeführte Verss. über Atmung in einer He/O₂-Atmosphäre, in der der N₂ der Luft durch He ersetzt ist. Dieses Verf. hat den Vorteil, daß die Auflösung des N₂, die bei starker Kompression des Atemraumes (in Caissons, Taucherglocken usw.) im W. u. in den Körpergeweben stattfindet u. bei der Druckentlastung die Entstehung von blasenförmiger Gasentwicklung in diesen Medien zur Folge hat, bei Verwendung von He bedeutend herabgemindert ist. In Tierverss. konnte die Druckentlastungszeit dementsprechend auf $\frac{1}{3}$ der bei Verwendung von Luft nötigen Zeit herabgesetzt werden; in einigen vorläufigen Menschenverss. wurde sie auf $\frac{1}{4}$ bis auf $\frac{1}{8}$ vermindert. (Journ. Franklin Inst. 199. 560—61.) FRANKENBURGER.

Kichiya Ohta, *Chemische Untersuchungen bei Kaninchen, die Hämatoporphyrin bekommen haben.* Wenn man albinot. Kaninchen 0,05 g Hämatoporphyrinhydrochlorid pro kg injiziert u. sie 5—10 Stdn. der Sonne aussetzt, so entwickeln sich die Vergiftungserscheinungen: Lichtscheu, Schleimhautreizung, Ödem der Ohren.

Wenn die Tiere aus der Sonne genommen werden, klingen diese Reizsymptome ab. Nach 1 Monat sieht man aber Thrombosen in den Ohrgefäßen, Nekrose, Haarausfall. — Bei der akuten Vergiftung hat Hämoglobin u. Erythrocytenzahl abgenommen, Fett u. Fibrinogen sind im Blut vermehrt. Nach 3 Wochen ist die Zus. des Blutes wieder n. (Journ. Biochemistry 4. 225—38. 1924. Tokyo.) MÜLLER.

S. G. Zondek, *Die Identität von Nerv-Ionen- und Giftwirkung*. Nervenreiz, bezw. Nervengift, Zellgift u. Elektrolyt üben an der Zelle den gleichen Effekt aus, alle führen zu einer Verteilungsänderung der Elektrolyte. Der Weg, der zur Verteilungsänderung führt, ist ein verschiedener. Der kürzeste ist der, den der Elektrolyt selbst beschreitet, eine unmittelbare Beeinflussung der Elektrolytverteilung an der Zelle. Den längsten Weg geht der Nervenreiz, er führt durch die neuromuskuläre Zwischensubstanz, wahrscheinlich durch Einw. auf die Kolloide, indirekt zur Verteilungsänderung der Elektrolyte. Die Zellgifte greifen die Kolloide direkt an, im Anschluß daran kommt es zur Elektrolytveränderung. Die Teilvorgänge an der Zelle sind in ihrer Gesamtheit als dem System Großhirn-Pyramidenbahn-peripherer Nerv-Muskel analog anzusehen. In diesem Zellsystem stellen Nerv, Gift u. Elektrolyt ebenfalls nur Glieder ein u. derselben Kette dar. (Klin. Wchschr. 4. 809—16. Berlin, Charité.) FRANK.

Raestrup, *Über Fluorvergiftungen*. Im Anschlusse an 2 tödlich verlaufene Vergiftungsfälle u. die vorliegende Literatur wird die Gefährlichkeit der F-Verbb. u. das V. solcher in Handelsprodd. besprochen. Charakterist. für die einschlägigen Fälle ist das V. einer mehr oder minder blutig roten bis schokoladenfarbigen, trüben, sauren Fl. im Magen mit entzündlicher Rötung, Schwellung, häufig auch Schleimbedeckung der Magenschleimhaut u. zahlreichen feinsten Blutaustritten an dieser, besonders in der Pfortnergegend; ausgesprochene Verätzungen fehlen oder treten zurück. In den Leichenorganen gelang der qualitative *Nachweis von F* leicht, indem fein zerschnittene Teile vorsichtig geröstet u. zerrieben, dann einige g davon im Bleitiegel mit konz. H_2SO_4 versetzt u. die Dämpfe in üblicher Weise auf Glasätzwrkg. geprüft wurden. (Dtsch. Ztschr. f. d. ges. gerichtl. Medizin 5. 406—14. Leipzig, Univ.) SPIEGEL.

Haupt, *Zur Haffkrankheit*. Da Gefahr besteht, daß aus der auf einer Vergiftung durch gasförmige As-Verbb. beruhenden „Haffkrankheit“, die durch Ashaltige Abwässer von Cellulosefabriken verursacht ist (vgl. LENTZ, Chem.-Ztg. 49. 234 [1925]), falsche Analogieschlüsse auf andere Cellulosefabriken gezogen werden, hat Vf. Abwässer u. Proben aus den Vorflutern von 6 Fabriken unters. u. nirgends As nachgewiesen. (Chem.-Ztg. 49. 333.) JUNG.

Desider Karsai, *Schwere Folgen des in die Blutbahn gelangten Bienengiftes*. Nach Bienenstich in der Nachbarschaft der Vena jugularis externa traten lebensbedrohliche Erscheinungen bei einem Manne ein, die unter zweckmäßiger Behandlung zurückgingen. (Therapia 3. 2. 1924; Ber. ges. Physiol. 29. 816. Ref. FLURY.) WOLFF.

Luigi Tocco-Tocco, *Über einige Gründe, welche die Toxizität von Strophantin ändern*. Exakte Verss. ergaben, daß sich in den Samen von Strophantus Combé sowohl im Endosperm wie auch in der Schale, aber nicht im Embryo Substanzen befinden, welche auf die Dauer die Toxizität von Strophantin bis zu Null herabsetzen. Die Wrkg. dieser Substanz schwankt mit der Temp., der Feuchtigkeit, u. der Zeit der Einw. Hieraus folgt, daß die klimat. Verhältnisse während der Ernte u. die Zeit des Lagerns entschiedenen Einfluß auf die Toxizität haben müssen. Beziehungen zwischen der Farbrk. mit H_2SO_4 u. der Toxizität ließen sich nicht feststellen. (Arch. Farmacologia sperim. 39. 1—23. Messina.) GRIMME.

Raymond Moussu, *Toxalbumine als Ursache der Vergiftung mit den Körnern von Cassia occidentalis L.* Der Giftstoff von Cassia occidentalis ist kein Glykosid.

Dagegen konnte eine albuminartige Substanz mit Antigencharakter nachgewiesen werden, deren Giftigkeit durch Formaldehyd u. Wärme aufgehoben wird. Beim Hund kann ein Immunitätszustand gegen das Toalbumin erreicht werden. (C. r. soc. de biologie 92. 862—63. Paris.)

OPPENHEIMER.

Vittorio Pettinari, *Die Giftwirkung von Amanita phalloides Ir.* Es wird jetzt die Wrkg. von Extrakten des Pilzes auf Warmblüter untersucht. Sie sind für Kaninchen, Meerschweinchen, Tauben, im allgemeinen für Pflanzenfresser peroral meist unschädlich, während alle untersuchten Tiere gegen die parenterale Einverleibung sehr empfindlich sind. Bei intravenöser oder intrakardialer Zufuhr der Extrakte selbst in verhältnismäßig hohen Gaben gelingt es nicht, sofortigen Tod herbeizuführen oder eine selektive Wrkg. des Giftes festzustellen. Besonders bei langsam verlaufender Vergiftung scheint der ganze Organismus in seiner Vitalität, seiner Struktur u. seinen Funktionen geschädigt zu werden. Die Tiere erleiden sehr starke Gewichtsverluste. Dem Herzstillstand geht Atemstillstand voraus. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 320—21.)

SPIEGEL.

F. Pharmazie. Desinfektion.

I. M. Kolthoff, *Der Zustand des Silbers in Protargol und Kollargol.* (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 183—89. — C. 1925. I. 258.)

GROSZFELD.

O. Steppuhn und **G. Pewsner**, *Über die Extraktionsbedingungen von Adonis vernalis.* Soxhletextraktion mit absol. A. u. Perkolation mit gewöhnlichem A. u. CH₃OH gibt gleiche Werte u. ist erschöpfend. Auch längere Extraktion mit 20facher Menge k. W. ist erschöpfend. Längere Einw. von A. führt zu einer Erhöhung der Froschherzwertigkeit. Erwärmen des Kaltwasserextraktes schwächt seine Wrkg. ab; qualitativ ändert sich dabei die Wrkg., indem ein digitalisartiger Charakter hervortritt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 105. 334—42. Moskau, Chem.-pharmaz. Forschunsginst.)

WOLFF.

A. Sluyters, *Pharmakologische Untersuchung eines für die Holländische Pharmakopöe bestimmten Digitalispräparates.* Für die Holländ. Pharmakopöe sollte ein wirksames, haltbares, zur Injektion geeignetes Digitalispräparat ausgearbeitet werden, welches der Apotheker aus geeichtem Blätterpulver selbst herstellen kann. Dieser Forderung genügten zwei in dieser Arbeit beschriebenen Prodd. Pharmakolog. Wrkg., sowie Arbeitsvorschrift für die Holländ. Pharmakopöe eingehend beschrieben. (Arch. der Pharm. 263. 52—66. Utrecht, Reichs-Univ.)

DIETZE.

K. K. Chen, *Eine pharmakognostische und chemische Untersuchung von Ma Huang (Ephedra vulgaris var. helvetica).* Geschichte, geograph. Verbreitung, Beschreibung, Histologie u. chem. Zus. der Pflanze. Ephedringehalt einiger getrockneter Proben 0,0186—0,0908%. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 189—94.)

GROSZFELD.

H. Zörnig, *Über Verfälschungen von Arzneidrogen.* Aus der großen Zahl der Verfälschungen von Arzneidrogen werden die Fälle herausgegriffen, die im Schrifttum genauer beschrieben worden sind, z. B. die Verfälschung von Rhizoma Helenii mit Rad. Belladonnae. (Arch. der Pharm. 263. 197—216. Basel.)

DIETZE.

I. Herzog, *Der Arzneimittelverkehr des Jahres 1924.* (Arch. der Pharm. 263. 216—30. Berlin.)

DIETZE.

R. B. Smith und **P. M. Giesy**, *Studien über die Ionenkonzentration von keimtötenden kolloiden Silberverbindungen.* Durch das elektrometr. Verf. läßt sich nicht ermitteln, wieviel ionisierbares Ag in kolloidalen Ag-Verbb. enthalten ist. Zu diesem Zwecke titrierten die Vff. die Verbb. mit einem Material, welches das Ag in eine äußerst ionisierte Form versetzt; die Veränderungen in der Ag-Ionenkonz. wurden durch das elektrometr. Verf. verfolgt. Bei der Titration reagiert das höchst ionisierte Ag zuerst, so daß die Titrationen zeigen, wieviel von dem Ag ionisierbar

war bei jeder Ag-Ionenkonz. Als Titrationsagenzien wurden Kalium- u. Wasserstoffjodide u. zum Vergleich Natrium- u. Wasserstoffchloride verwendet. Titriert wurden Silbernitrat, Silberoxyd, Protargentum, Solargentum, Collargol u. ein kolloidales Ag-Jodid. Zur Bezeichnung der Ergebnisse war es zweckmäßig, das Symbol p_{Ag} heranzuziehen, worunter der negative Logarithmus der Ag-Ionenkonz. zu verstehen ist. Also, wenn eine Lsg. $\frac{1}{10000}$ -n. ist mit Bezug auf die Ag-Ionen, so ist $p_{Ag} = 4$. p_{Ag} hat dieselbe Bedeutung für die Ag-Ionen, wie p_{H} für die Wasserstoffionen. Die Ergebnisse zeigten, daß Solargentum 11—14% seines Ag in einer höher ionisierten Form enthält als AgJ in Ggw. von überschüssigem I. Jodid; sein p_{Ag} ist 6,7—7,1. Collargol hat $p_{Ag} = 6,5$ u. 10% seines Ag sind mehr ionisiert als AgJ. Der Rückstand des Ag in diesen Verb. ist wahrscheinlich metall. Ag. Das ionisierbare Ag ist vermutlich mit Proteinstoffen in einer unl. oder wenig ionisierten Form. Protargentum hat $p_{Ag} = 2,1$ —2,4; 81% seines Ag sind mehr ionisierbar als Ag; es ist wahrscheinlich eine Mischung von kolloidalem Ag u. Ag-Proteinverb. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 10—18. Brooklyn [N. Y.], E. R. SQUIBB & SONS.) DIETZE.

V. Macri, *Dicarbonat und seine Unverträglichkeit*. Kritik an einigen Angaben von RICCIARDELLI (Boll. Chim. Farm. 62. 577; C. 1924. I. 1059). (Boll. Chim. Farm. 64. 3—5.) SPIEGEL.

G. Siboni, *Nochmals über die Unverträglichkeit des Dicarbonats*. Vf. bestätigt die Angaben von MACRI (vgl. vorst. Ref.), Unter den mit Recht kritisierten Ausführungen von RICCIARDELLI beruhten einige auf unvollständiger Wiedergabe älterer Befunde des Vfs. (Boll. Chim. Farm. 54. 225; C. 1915. II. 237), deren Beschreibung Vf. deshalb wiederholt. (Boll. Chim. Farm. 64. 129—31.) SPIEGEL.

Wilbur L. Scoville, *Magnesiumcitratlösung betreffend*. Die abführend wirkenden Mg-Citratlimonaden sollen das Mg-Citrat als saures Salz $MgHC_6H_5O_7$ enthalten. Vorschriften zur Herst. sind beigegeben. (Amer. Journ. Pharm. 97. 80—83.) GRIMME.

Willy Wobbe, *Neue Arzneimittel. Spezialitäten und Geheimmittel*. (Arch. der Pharm. 263. 231—35.) DIETZE.

W. Grunke, *Über neuere Arzneimittel*. Besprechung der Eigenschaften von Hexeton, Camphogen, Cadechol, Perichol u. Lobelin, über die im C. schon berichtet wurde. (Therapie d. Gegenwart 66. 122—24. 169—72. Berlin.) DIETZE.

H. Mentzel, *Neue Arzneimittel, Spezialitäten und Vorschriften. Arsaferroklein* Chem. Fbk. A.-G., Kolin a. Elbe), Tabletten mit je 1 mg As_2O_3 u. Fe. — *Arsaklein*, Tabletten mit 1 mg As_2O_3 . — *Atropaverin*, Lsg. von 0,05 g Papaverin-HCl u. 0,0005 g Atropin. sulfuric. — *Bromuroklein* (Kolin), Tabletten mit je 0,3 g Monobromisovalerianylkarbamid, Schlafmittel. — *Calsanol* (Kordia, Bonn), 5% Ca-Salze, 35% Glycerin, 5% A., sowie Lecithin u. Fe. — *Eligol* (Dallmann, Schierstein), Vitamin-Ca-P-Rhodan-Si-Tabletten. — *Energoklein* (Kolin), je 0,005 g Yohimbine-HCl u. Vitamine in Tabletten, Aphrodisiacum. — *Eubisan mit Arsen* (M. Leschnitzer, Breslau), Hämatogen mit As. — *Joduroklein* (Kolin), Tabletten mit je 0,3 g α -Monojodisovalerianylkarbamid, Antilueticum. — *Karyon M, P, F, R*, Lsg. in 4 Stärken, zur Injektion bei Tuberkulose. — *Oototal* (Laboschin), ident. mit *Rejuven feminin*, Eierstockpräparat. — *Papavydrin* (Weil, Frankfurt), Dragetten, Suppositorien u. Injektionen, 0,5 mg Atropin oder Eumydrin u. 40 mg Papaverin-HCl, bei Magen- u. Darm spasmen. (Pharm. Zentralhalle 66. 41.) DIETZE.

S. Rabow, *Übersicht der im Laufe des Jahres 1924 bekannt gewordenen therapeutischen Neuheiten einschließlich der Spezialitäten und Geheimmittel*. *Adiplanting* (Ch. Fbk. HELFENBERG A.-G. bei Dresden), Pflanzensaftsalbe in Tuben auf Wundflächen gut haftend. — *Alvonal* (KALLE & Co., Biebrich), 50%ig. Traubenzuckerlsg. zur Förderung der Wehen. — *Amarin* (BEIERSDORFF & Co., Hamburg), HCO-

haltige Frostsalbe. — *Anginos* (TEMMLER-Werke, Detmold), Tabletten aus HCO u. Menthol. — *Asthmacid* (SARSA, Berlin C.), enthält Grindeliafluidextrakt u. Benzylbenzoat. — *Calcaona* (Chem. Werke Marienfelde), Mischung von Kakao u. Kalk. — *Diuretysatum* (BÜRGER, Wernigerode), Dialysat aus Bulb. Scillae, Fol. Betulae u. Fruct. Juniperi. — *Galenetten* (GALENUS, Frankfurt a. M.), Tabletten. — *Glandole*, Extrakte aus innersekretor. Drüsen. — *Gonostyli* (BEIERSDORFF, Hamburg), Stäbchen mit AgNO₃, Choleval, Protargol, gegen Gonorrhöe. — *Hädensa* (Chem. ph. Fbk. HÄDENSEA, Berlin-Lichterfelde), Hämorrhoidenmittel mit Menthol, Anthrasol, Hg, AgNO₃. — *Narcylen* (BÖHRINGER-Hamburg), gereinigtes Acetylen, zur Inhalationsnarkose. — *Percutole* (Chem. Fbk. REISHOLZ), enthalten Arzneistoffe, als Ersatz für Salben, Tinkturen, Trockenpinselungen, z. B. Resorcin-Percutol. — *Pitralon* (Lingnerwerke, Dresden), ein Holzteerderiv. — *Quadronal* (Asta-Werke vorm. HENNIG & KIPPER, Brackwede), Kombination von Antipyrin, Phenacetin, Lactophenin u. Coffein. — *Robopan* (Münchener pharm. Fabr., München 25), Plätzchen aus Lecithin, Chinarinde, Fe, Ca, Kakao usw. — *Uralysatum* (BÜRGER, Wernigerode), Dialysat von Fol. Uvae Ursi. — *Valarom* (Dr. KARL SCHMITZ, Breslau 7), Extract. Valerian. aromat. — *Xifalmilch* (Sächs. Serumwerk, Dresden), nach besonderem Verf. hergestelltes Milchpräparat. (Chem.-Ztg. 49. 301—2. 338—39. 362—63. Freiburg i. Br.) DIETZE.

Fred B. Kilmer und **F. L. Hunt**, *Belladonnaapflaster*. Der Alkaloidgehalt der Pflaster nach der United States Pharmacopoeia erwies sich als ausreichend. (Journ. Amer. Pharm. Assoc. 14. 241—49. New Brunswick [N. J.], Lab. of JOHNSON & JOHNSON.) GROSZFELD.

Fritz Reuter, *Natürliches und künstliches Mineralwasser, insbesondere „Vencin“ als adjuvierendes Mittel bei der Behandlung infektiöser Wunderkrankungen*. *Vencin* ist eine wss., schwach alkal. reagierende Lsg. von CaSO₄, CaCl₂, einer geringen Menge Mg-Verbb. mit feinst verteilter Blutkohle. Es ist völlig ungiftig u. hat sich noch besser als die zum Versand gelangenden Mineralwässer bei Alveolarpyorrhoe, Stomatitis u. Angina bewährt. (Dtsch. Zahnärztl. Wehschr. 28. 65 bis 66. Rudolstadt.) BUSCH.

Betti Rosenthal, *Über den Wirkungsmechanismus des natürlichen Emser Salzes bei der Bekämpfung des Zahnsteins und der Aloecarpyorrhoe*. Sie beruht in der eiweißlösenden Kraft schwach konz. Lsgg. (Zahnärztl. Rdsch. 34. 39. Wiesbaden.) BUSCH.

Hans Kessler, *Kamillosan in der Zahnheilkunde*. *Kamillosan* hat sich in der zahnärztlichen Therapie, bei Stomatitis, Gingivitis, bei Decubitus etc. bewährt. (Dtsch. Zahnärztl. Wehschr. 28. 67. Frankfurt a. M., Univ.) BUSCH.

Nicola Sette, *Baktericides Vermögen des „Novokresols“*. *Novokresol* ist eine von GIULIO ALESSANDRINI hergestellte Mischung von Kresolseifenlsg. mit Chlf., Fl. von D. 1,84, in beliebigen Verhältnissen mit W. mischbar, greift Metalle, Holz, Marmor usw. nicht an, ebensowenig die verschiedensten Webstoffe, macht keine Flecke, ist unentzündlich u. ohne ätzende Wrkg. auf die Haut. An Desinfektionskraft kommt es nahezu dem Phenol gleich. Es werden empfohlen Lsgg. von mindestens 1,5% für freie vegetative Formen von Bakterien, 2,5% für solche in Organen, 7,5% für Tuberkelbacillen in Sputum oder für Sporen. (Annali d'Igiene 35. 138—46. Rom, R. Univ.) SPIEGEL.

W. C. de Graaff, *Die Sterilisation und Ausgabe V*. Entgegen VAN DER WIELEN wird trockne Sterilisation bei 170° auch für Watte u. Papier für möglich gehalten, ohne daß dieselben verkohlen. Sterilisation in Dampf bei 107—110° wird für genügend gehalten. Auch die Filtration durch Kerzen bewährte sich bei richtiger Anwendung. (Pharm. Weekblad 62. 249—54. Utrecht, Rijksuniv.) GROSZFELD.

Chemische Fabrik Grünau Landshoff & Meyer, A.-G., Grünau b. Berlin, und **C. A. F. Kahlbaum, Chemische Fabrik G. m. b. H.**, Adlershof b. Berlin, übert. von: **Salo Bergel**, Berlin-Wilmersdorf, *Antistoff gegen Syphilisprochäten*. (A. P. 1534832 vom 1/4. 1922, ausg. 21/4. 1925. — C. 1923. II. 887 [D.R.P. 367555].) SCHOTTLÄNDER.

Wilhelm Möller, Wentorf-Reinbeck, *Herstellung einer Paraffinölemulsion*, dad. gek., daß eine geringe Menge Wachs in dem Paraffinöl unter Erwärmen gel. u. nach dem Erkalten der Mischung ein Fruchtsaft, z. B. *Feigenaft*, eingerührt wird. — Z. B. wird Carnaub- oder Bienenwachs unter Erwärmen in Paraffinöl gel. u. nach dem Erkalten Feigenaft, der durch Auflösen von Zucker u. Na-Tartrat in einem wss. Feigenauszug gewonnen wurde, in die Mischung eingerührt. Man erhält ein angenehm schmeckendes, leicht genießbares Heilmittel mit leicht abführender Wrkg. Der Zusatz von Wachs ermöglicht eine vollständige u. dauernde Durchmischung des Paraffinöls mit dem Fruchtsaft. (D. R. P. 411601 Kl. 30h vom 22/4. 1923, ausg. 31/3. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Minnita Bailey, New York, V. St. A., *Mittel gegen Zahnschmerzen*, bestehend aus einer gemahlene schwarzen Senfsamen, weißes Vaseline, Pfefferminzöl, Terpeninöl u. Senföl enthaltenden pastenförmigen M. — Zum Gebrauch wird das Mittel in die Höhlung cariöser Zähne eingeführt. (A. P. 1534485 vom 12/7. 1924, ausg. 21/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

G. Analyse. Laboratorium.

Robert E. Jefferson, *Wasserstandshalter*. Vf. hebt hervor, daß er bereits in 1905 einen ähnlichen App. konstruierte, wie WILDE (Ind. and Engin. Chem. 16. 904; C. 1924. II. 2598) neuerdings angegeben hat. Durch Ansammlung von Luft in dem oberen Teil des Hebers war dieser App. nicht zuverlässig. Vf. beschreibt zwei neue Ausführungsformen, bei denen dieser Übelstand vermieden wird. Näheres zeigen die Figg. im Original. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1230. 1924. Birmingham.) K. WOLF.

H. B. Lang, *Die Konstruktion der Widerstandsthermometer*. Vf. gibt genaue Anweisungen zur Anfertigung eines Widerstandsthermometers aus 0,004" dickem Pt-Draht, wie es von CALLENDAR (Philos. Transact. Roy. Soc. London [A] 199. 55 [1922]) benutzt worden ist. Der Kopf des Thermometers zeigt eine neue brauchbare Form. (Journ. Scient. Instruments 2. 228—33.) BÖTTGER.

S. Erk, *Über die Normung von Einschraubthermometern*. Es wird ein Überblick über die bisherigen Arbeiten des Arbeitsausschusses für die Druck- u. Wärmemessung gegeben, der einen Teil des Normenausschusses der deutschen Industrie (NDI) bildet. Die Arbeiten betreffen die Einschraubthermometer, deren bisher genormte Armaturen für runde, flache u. Winkel-Glaseinsatzthermometer abgebildet u. in ihren Ausmaßen für die verschiedenen Meßbereiche näher beschrieben sind. Als neue Thermometerfl. werden für höhere Temp. Cumol (bis 150°), Methyl- u. Amylbenzoat (bis 200°), die durch syr. Asphalt schwarz gefärbt sind, angewendet. (Glas u. Apparat 6. 57—59. 65—67.) BÖTTGER.

W. H. F. Kuhlmann, *Bemerkungen zur Veröffentlichung von Friedrich Holtz und W. H. F. Kuhlmann: Die Ultrawage*. Die Wägungsgenauigkeit von 0,001 mg der vom Vf. konstruierten Ultrawage ist nicht nur eine Forderung, wie in der Veröffentlichung von HOLTZ u. KUHLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 266; C. 1925. I. 1420), an deren Abfassung u. Durchsicht Vf. sich nicht beteiligt hat, dargetan wird, sondern die Wage leistet diese Genauigkeit tatsächlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 961.) JOSEPHY.

Georges Baume, *Über Bestimmung des Viscositätskoeffizienten in absolutem*

Maße. Beschreibung eines Capillarviscosimeters nach dem Prinzip des D. R. P. 373779 (C. 1923. IV. 390). (Chaleur et Ind. 5. 638—42. 1924.) BÖRNSTEIN.

Fr. Martin, *Viscositätsmessungen mit Hilfe des Ostwaldschen Apparates.* Für *Viscositätsmessungen* mit dem Ostwaldschen App. gilt die Formel $\eta = kdt$, wobei k eine für jeden App. charakterist. Konstante, d die Dichte, t die Durchlaufzeit bedeutet. Vf. führt Messungen mit 7 App. nach dem Ostwaldschen Typ aus, u. findet Differenzen bis zu 15%. Es werden untersucht: \dot{A} , CCl_4 , BzI_2 , u. *Äthylenbromid* bei 15 u. 30°. Die Beziehung der Viscositätswerte zweier Fl. wird durch folgende Formel wiedergegeben:

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{aqu.}}} = \frac{d}{d_{\text{aqu.}}} \times \frac{t}{t_{\text{aqu.}}} = k_{II} \times \frac{t}{t_{\text{aqu.}}}$$

wobei k_{II} eine für die untersuchte Fl. charakterist. Konstante bedeutet. Das Verhältnis $t/t_{\text{aqu.}}$ soll unabhängig vom App. konstant bleiben. Es werden zahlreiche Tabellen wiedergegeben über Durchflußzeiten, Konstante des App., Viscosität bei 15 u. 30°, Viscosität nach der Formel $\eta = kdt$ u. nach einer korrigierten Formel, über den Einfluß des Vol. auf die Durchlaufzeit. Die Differenzen für die relativen Werte der Viscosität betragen für CCl_4 u. $C_2H_4Br_2$, 3%, für \dot{A} . wenigstens 10%. Werte, die am meisten von den wirklichen abweichen, erhält man bei App. mit kurzer Durchflußzeit. Ein Hauptfehler des Ostwaldschen App. ist der Einfluß der Fl.-Menge auf die Durchflußzeit. Es werden einige Veränderungen an dem Ostwaldschen App. vorgenommen, die diesen Fehler aufheben sollen. Die Messungen mit diesem verbesserten App. beweisen, daß die Fehler verkleinert worden sind, daß aber die Anwendung der einfachen Formel zu keinem befriedigenden Resultat führt. Es werden die modifizierten Formeln verschiedener Autoren besprochen u. schließlich die Formel $\eta = A dt - B dt$ angewendet. A entspricht der Konstanten k u. $B = \sqrt{8\pi l}$; V = Vol. der Fl., l = Länge der Capillare. Messungen nach dieser Formel zeigen bessere Übereinstimmung, doch sind die Werte für App., bei denen die Korrektur groß ist, etwas höher als für solche, bei denen sie klein ist. Es werden noch Messungen mit App. mit engeren Capillaren vorgenommen u. liefern auch ohne Korrektur gute Übereinstimmung. (Bull. Soc. Chim. Belgique 34. 81—116. Brüssel, Bureau des Etalons Physico-Chim.) LASCH.

S. L. Quimby, *Über die experimentelle Bestimmung der Viscosität schwingender fester Körper.* Auf Grundvorstellungen von STOKES u. RAYLEIGH fußend wird der Einfluß der Viscosität auf Longitudinalschwingungen in Stäben theoret. untersucht u. die Anwendung auf die vom Vf. angewandten schwingenden Systeme gegeben. Die Erregung der Schwingungen in den vierkantigen Probestäben erfolgt durch Einw. eines sinusförmigen elektr. Wechselfeldes, das von einem ungedämpften Schwingungskreis erzeugt wird, auf ein Stück piezoelektr. Quarzes, der, passend geschnitten, an das eine Stabende mit Schellack gekittet u. in geeigneter Weise mit Zinnfolien belegt ist, sodaß im Innern des Quarzes eine Spannung entsteht, die der Potentialdifferenz der beiden Zinnfolien proportional ist, sich auf den Stab fortpflanzt u. durch ihren raschen Wechsel die erforderlichen Vibrationen erzeugt. Die resultierenden Geschwindigkeitswechsel der Teilchen am Stabende werden durch Beobachtung der Drehung einer dort aufgehängten Rayleighschen Scheibe mit Spiegel, Lichtzeiger u. Skala gemessen. Zur Messung selbst wird eine Resonanzfrequenz ausprobiert u. eine Resonanzkurve der Drehung als Funktion der Frequenz aufgenommen. Die experimentellen Resonanzkurven stimmen für hartgezogenes Cu , Al u. *Glas* gut mit den theoret. abgeleiteten überein. Abweichungen finden sich bei weichem Cu u. *Ag*. Für erstere Fälle wird eine einfache Funktion des Viscositätskoeffizienten $\mu (1 + \sigma)$ berechnet, die um Zehnerpotenzen niedrigere Zahlenwerte, als von anderen Experimentatoren gefunden, liefert. Die Diskussion dieser Befunde führt auf Bedenken gegen die bisher gebräuchlichen Messungs-

methoden, in die wahrscheinlich irreversible Zustandsänderungen eingehen, sodaß ganz andere Einflüsse, neben jenen der Viscosität zur Beobachtung gelangen dürften. Stellt man die bisher gefundenen Viscositätskoeffizienten in Rechnung, bei der Betrachtung der akust. Schwingungen von Stäben, so würde die Dämpfung so stark werden, daß die Bewegung aperiod. würde. — Die Schallgeschwindigkeit ergibt sich aus den Resonanzfrequenzen für Al, hartgezogenes Cu u. Glas zu 5070, 3650 u. 5710 m/sec. bezw. (Physical Review. [2.] 25. 558—73. Columbia Univ.) KYROP.

Elliott Q. Adams und E. R. H. Charpentier, *Ein Capillarmanometersystem zur Herstellung von Gasgemischen mit sehr beträchtlichen Konzentrationsunterschieden der Komponenten*. Vf. beschreiben ein von ihnen konstruiertes Capillar-Strömungsmanometer mit senkrecht stehender Capillare. Sie verwenden 3 Paare dieser Manometer zur Herst. eines Gasgemisches von N_2 u. O_2 im Verhältnis 1000000 : 1 derart, daß je ein Manometer jedes Paares mit reinem N_2 beschickt wird, während das kleinere Manometer des 1. Paares mit O_2 u. die beiden anderen Manometer mit dem, aus dem vorgeschalteten Manometerpaar austretenden Gasgemisch beschickt werden; die überflüssigen Gasmengen entweichen dabei durch Überdruckflaschen. (Journ. Franklin Inst. 199. 550—51.) FRANKENBURGER.

Martin Kristensen, *Ein Zinknitratthermostat*. Zur Heizung wird die Wärmerentw. beim Erstarren von vorher geschm. u. bis 40° abgekühltem $Zn(NO_3)_2$ benutzt. In dem mit einfachen Mitteln hergestellten App. bleibt bei Außentemp. von $15-20^\circ$ die Innentemp. für ca. 24 Stdn. zwischen 35 u. 33° . Für mehrtägige Benutzung muß das Salz täglich neu geschm. werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 94. 470—74. Kopenhagen, Statens Seruminst.) SPIEGEL.

D. A. Mac Innes und T. B. Brighton, *Die Methode der wandernden Grenzfläche zur Bestimmung von Überführungszahlen*. III. *Eine neue Form des Apparates*. (II. vgl. SMITH u. MAC INNES, Journ. Americ. Chem. Soc. 46. 1398; C. 1924. II. 1715.) Die Handhabung des vom Vf. konstruierten App. ist einfacher als die Methode zur Best. der Überführungszahlen nach HITTOFF. Der App. besteht im wesentlichen aus 2 Elektrodengefäßen, die derart in einer ebenen Glasplatte eingeschmolzen sind, daß die Öffnungen eines graduierten U-Rohres, das in einer 2. ebenen Glasplatte eingeschmolzen ist, genau auf die Öffnungen der Elektrodengefäße passen. Die Platten werden gut gefettet, die Gefäße werden so gefüllt, daß in ihnen ein Tropfen übersteht, dann entsteht, wenn die Platten aneinander gebracht werden, eine scharfe Grenze. Dieser App. lieferte richtige Überführungszahlen, wenn diese aus dem Verhältnis der Bewegung einer Grenzfläche zur Summe der Bewegungen beider berechnet wurden, aber die Werte fielen etwas zu niedrig aus, wenn die Rechnung nach der in der vorigen Mitt. (I. c.) benutzten Formel erfolgte, woraus auf Stromverlust durch das Fett u. das W. des Thermostaten geschlossen wurde. Dieser Verlust wurde vermieden, wenn die eine Platte einen kleinen Messingansatz hatte u. die andere ein Loch, in das dieser paßte. Durch Luft wurde der App. vom W. im Thermostaten isoliert. Die so bei 25° erhaltenen Überführungszahlen für 0,1 u. 0,2-n. KCl mit 0,065-n. LiCl als Indicatorlg. für das K-Ion u. 0,070-n. K-Acetatlg. für das Cl-Ion stimmen mit den aus der Wanderung getrennter Grenzflächen mit wechselnder Indicatorkonz. erhaltenen überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 994—99. Cambridge [Mass.] Inst. of Technol.) JOSEPHY.

E. Caballero, *Über eine Vorrichtung, mit dem Mikroskop in jeder Lage, namentlich in geneigter Stellung, Mikrophotographien aufzunehmen*. Die gewöhnlichen Vorr. gestatten nicht, bei geneigtem Mikroskop Aufnahmen zu machen, obwohl die geneigte Stellung bei langem Arbeiten unumgänglich ist. Vf. ordnet das Mikroskop u. die Beleuchtungsvorr. zusammen auf einem, in beliebigem Winkel aufklappbaren Tisch an. Die Camera wird auf einen leicht auswechselbaren Tisch montiert, der über das Mikroskop gestülpt u. genau fixiert werden kann. So kann man das

Mikroskop bequem unter der Camera einstellen, u. Mikroskop u. Camera sind mechan. doch voneinander unabhängig. (Anales soc. espanola Fis. Quim. 23. 130—37. Pontevcedra.)

W. A. ROTH.

F. Bernauer, *Zur Untersuchung von Erzen im auffallenden Licht*. Es werden Verbesserungen der Beleuchtungseinrichtung für Mikroskope, bei denen der Opak-Illuminator infolge einer Objektivzange schlecht anzubringen ist, beschrieben. Außerdem bespricht Vf. die Vergleichseinrichtungen für die Farbe der Erze. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. [Abt. A.] 1925. 155—59.)

ENSZLIN.

Frank Schwarz, *Metachromatische Färbungen pflanzlicher Zellwände durch substantive Farbstoffe. I.* Ähnlich wie bei Gold in kolloider Goldlsg. oder bei Na in Steinsalz ist auch die Färbung einiger organ. Farbstoffe nach Dispersionsgrad verschieden. Bei solchen Färbungen bestimmt das Gefüge der Zellwand den Farbton. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß sich das Gefüge durch Druck usw. verändern kann. In den Zellinwänden wird der Farbstoff in der Farbe der größten Farbstoffteilchen abgelagert; so in den Wänden der Kambiumzellen, unverholzten Parenchymzellen u. Bastfasern, Kollenchym, Reservecellulose, also in Wänden, die hauptsächlich aus Cellulose, Hemicellulose u. Pektinstoffen bestehen. In Ligninwänden wird der Farbstoff in mittlerer Teilchengröße abgelagert, ebenso in Wolle, Seide, Protoplasma. Bei Kutinwänden erreichen die Farbstoffe den höchsten Dispersitätsgrad. Am besten geeignet waren blaue, sowie einige violette u. schwarze Farbstoffe, weniger gut rote. Färbungsbeispiele in Form einer Übersichtstafel in der Quelle. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 42. 21—28. 1924.)

GROSZFELD.

Frank Schwarz, *Metachromatische Färbungen pflanzlicher Zellwände durch substantive Farbstoffe. II.* (I. vgl. vorst. Ref.) Genauere Prüfungen von 73 verschiedenen Farbstoffen. Beschreibung der Färbungsmethode. Durch *Cerasinblau* erreicht man besonders bei kutinisierten u. verkorkten Wänden Differenzierungen; wertvolle Ergänzung der Fettfarbstoffe. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 42. 28—38. 1924.)

GROSZFELD.

P. Lambert und **D. Chalonge**, *Registrierendes Mikrophotometer mit lichtelektrischer Zelle*. Vf. verstärken den lichtelektr. Strom durch eine Lampe mit drei oder vier Elektroden u. verwenden, um mit geringer Heizstromstärke arbeiten zu können u. konstante, der Lichtintensität proportionale Ströme zu erhalten, zwei Gitter, von denen eines auf möglichst niedrigen, mit dem der Platte übereinstimmenden Potential gehalten wird, während das Potential des zweiten durch einen in geeigneter Weise angeordneten Widerstand der Lichtintensität entsprechend reguliert wird. Der App. wurde in Verb. mit einer Registriervorr. zur Unters. des ultravioletten Sonnenspektrums benutzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 924—26.)

KRÜGER.

C. Pulfrich, *Über ein den Empfindungsstufen des Auges tunlichst angepasstes Photometer, Stufenphotometer genannt, und über seine Verwendung als Farbmesser, Trübungsmesser, Kolloidometer, Colorimeter und Vergleichsmikroskop*. Der gleich der Ostwaldschen Graureihe auf dem Weber-Fechnerschen Grundgesetz der Empfindungsstufen beruhende App. stellt ein auf Unendlich eingestelltes monokulares Doppelfernrohr mit 6 cm großem Achsenabstand der beiden Objektive dar. Durch die totale Reflexion in passend angebrachten rechtwinklig gleichschenkligen Prismen werden durch das gemeinsame Okular oberhalb desselben zwei mit ihren Mitten genau zusammenfallende reelle Bilder, die Austrittspupillen der Fernrohre, entworfen, die von der Pupille des Auges in der gleichen Weise aufgenommen werden, so daß man zwei Halbkreise sieht, die in einer scharfen, der Anfügungsstelle von zwei der Prismen entsprechenden Trennungslinie aneinander stoßen. Das Helligkeitsverhältnis dieser Halbkreise ist, falls die Beleuchtung der Objektive gleichmäßig ist, nur vom Verhältnis der wirksamen Objektivöffnungen abhängig, welch letz-

teres durch Vermittlung einer quadrat. Blende, deren Öffnung sich durch Umdrehung einer Schraube mit zwei entgegengesetzt geschnittenen Gewinden verändert, zwischen den Grenzen 0 u. 1 geändert werden kann. Wegen der näheren Einrichtung des App. u. der Abänderungen u. Nebenapparate, die er behufs Verwendung zu den verschiedenen in der Überschrift angegebenen Zwecken erhalten hat, muß auf die durch zahlreiche Abbildungen erläuterte Originalabhandlung verwiesen werden. (Ztschr. f. Instrumentenkunde 45. 35—44. 61—70. 109—120. Jena.)

BÖTTGER.

H. Lange, *Eine einfache Röntgenapparatur für Krystallpulveruntersuchung nach Seemann und Bohlin zur Erreichung hoher Auflösung bei kurzer Belichtungszeit.* (Vgl. S. 132.) Die Apparatur des Vf. besteht aus einer Metall-Glühkathodenröhre, welche nach dem Prinzip von WEVER (Ztschr. f. Physik 14. 410; C. 1923. IV. 3) gebaut ist. Die Kathode u. Antikathode sind mittels Quecksilberschliffe abgedichtet. Die Röhre kann ohne Gleichrichter betrieben werden u. erzielt selbst bei Induktorbetrieb genügend hohe Intensität. Die Filmkassette ist nach dem Prinzip von SEEMANN (Ann. d. Physik [4] 59. 455; C. 1919. III. 914) u. BOHLIN (Ann. d. Physik [4] 421; C. 1920. I. 665) konstruiert. Es ist hier der Spalt der Aufnahmekamera, das zu untersuchende Material, z. B. eine Metallfolie u. der photograph. Film auf dem Umfang eines Kreises angeordnet, wodurch eine Fokussierung des konvergenten einfallenden Strahlenbündels erzielt wird. Mit der Kamera, deren Konstruktion in allen Einzelheiten beschrieben ist, kann eine Meßgenauigkeit auf dem Film von $\frac{1}{20}$ mm erreicht werden, was einer Genauigkeit der Raumgitterabstände von 0,05% entspricht. (Ann. d. Physik [4] 76. 455—75. Jena, Univ.)

BECKER.

I. M. Kolthoff, *Der Salzfehler von Indicatoren in elektrolytarmen Lösungen.* In elektrolytarmen Lsgg. zeigen verschiedene Indicatoren eine zu saure Rk. an. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 41. 54; C. 1922. IV. 608 u. Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.-u. Genußmittel 41. 112; C. 1921. IV. 243.) Vf. hat die Salzkorrekturen in derartigen Lsgg. bestimmt. Am geringsten sind sie für α -Naphtholblau, Kresolrot, Neutralrot, Bromthymolblau, Bromkresolpurpur, Methylrot u. Methylorange, die deshalb zu colorimetr. p_H -Bestst. in sehr verdünnten Elektrolytlsgg. besonders zu empfehlen sind. Größere Abweichungen zeigten Thymolblau, Phenolphthalein, Phenolrot, Chlorphenolrot, Bromkresolgrün, Alizarinsulfosaures Na u. Bromphenolblau. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 275—78. Utrecht, Univ.)

GOTSCHALDT.

W. Mansfield Clark, H. D. Gibbs und Barnett Cohen, *Oxydationsreduktionsgleichgewichte von Indophenolen.* Elektroden von Art der Chinhydronelektrode lassen sich durch Kombination der oxydierten u. der reduzierten Form von Indophenolen herstellen. Da das Potential außer von der $[H^+]$ vom Verhältnis beider Formen abhängt, der H_2 -Partialdruck aber äußerst gering, daher der O_2 -Druck hoch ist, so wird das Gleichgewicht in Ggw. reduzierender Stoffe verschoben. An der Änderung des Potentials kann beispielsweise die Reduktionsfähigkeit von biolog. Fl. gemessen werden. (Proc. of the soc. f. exp. biol. and med. 21. 428. 1924. Washington, U. S. public health serv.; Ber. ges. Physiol 29. 162. Ref. GYEMANT.)

SPIEGEL.

H. Ter Meulen, *Bestimmung des Stickstoffs in Steinkohle, Koks und Erweißstoffen.* Substanzen, die bei der Zers. viel Kohlenstoff liefern, ergeben bei der N-Best. durch katalyt. Hydrierung zu niedrige Werte. Bei der Steinkohle bleibt auch beim vorsichtigen Arbeiten die Hälfte des N in dem der Kohle beigemengten Koks. Nach vergeblichen Verss., den Koks mittels W.-Dampf oder CO_2 zu entfernen, wendet Vf. zu diesem Zwecke Na_2CO_3 an, das nach folgender Gleichung reagiert: $C + Na_2CO_3 + H_2O = 2CO + 2NaOH$. — Der N der Kohle verbindet sich mit C u. Na_2CO_3 zu $NaCN$, das durch den W.-Dampf zersetzt wird: $NaCN + 2H_2O = HCO_2Na + NH_3$. — Diese Umwandlung verläuft quantitativ, so daß

darauf ein genaues Verf. zur N-Best. in Steinkohle gegründet wird. Die erhaltenen N-Werte stimmen gut untereinander überein. Sie sind höher als die nach KJELDAHL gefundenen (vgl. auch FLEURY u. LEVALTIER, Bull. Soc. Chim. de France [4] 37. 330; C. 1925. I. 2099). Ähnliche Resultate ergab die N-Best. in *Eiweißstoffen*, wie verschiedenen Mehlarthen usw. Reine organ. Verb., Acetamid, Amygdalin, lieferten theoret. Werte. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 44. 271—74. Delft, École Techn. Sup.)

GOTTSCHALDT.

W. W. Reed, *Ein verbesserter Apparat zur CO₂-Bestimmung*. Der App. besteht aus einem „Erlenmeyer“ mit einer Saugvorr., um Fehler zu vermeiden, die beim Durchblasen atmosphär. Luft, zur Vertreibung von CO₂ aus der Lsg., entstehen können. (Chemistry and Ind. 44. 422.)

TRÉNEL.

Victor Froboese, *Der anorganische Staub der Atemluft in industriellen Großbetrieben und seine gravimetrische Bestimmung*. Die Verstaubung der Atemluft in der Porzellanindustrie ist nach Betriebsabteilungen verschieden, in den Drehereien u. Schleifereien am geringsten, größer in den Putzereien, hoch in den Mahlwerken. In den Gußputzereien von Eisengießereien waren die Staubverhältnisse in den Kleinputzereien ohne Sandstrahlgebläse mit rotierender Scheibe für kleine Gußstücke bessere als in großen Betrieben. Solcher Staub enthielt z. B. 54,0% SiO₂, 19,1% Fe, 1,8% Mn. Ein Staubfilter aus einer Gelbgießerei enthielt ca. 70% ZnO. Weitere Tabellen u. Zahlenangaben in der Quelle. — Zur Best. wurden in Kopfhöhe des Arbeiters durch eine elektr. angetriebene Luftpumpe 2—4,6 cbm Luft durch ein gewogenes rundes Filter (von SCHLEICHER & SCHÜLL, Nr. 589, Schwarzband) bei 5 cm Durchmesser der freien runden Saugfläche gesaugt, wobei die Luftpumpe etwa 2 cbm Luft/Stde. beförderte. Nähere Einzelheiten in der Quelle. (Arch. f. Hyg. 95. 174—87. Berlin, Reichsgesundheitsamt.)

GROSZFELD.

Harold C. Weber, *Quantitative Analyse dünner und dicker Nebel, insbesondere saurer Nebel*. Vf. gelangt nach eingehender Prüfung der bestehenden Untersuchungsmethoden zu dem Ergebnis, daß für die Analyse von Nebeln nur zwei Methoden brauchbar sind. Bei der ersten Methode wird das den Nebel enthaltende Gas durch eine poröse Membran hindurchgeleitet, deren Poren so klein sind, daß die Nebelteilchen zurückgehalten werden. *Alundum* hat sich als geeignet für die Unters. von HCl-Gasproben erwiesen, dagegen nicht für die Analyse von SO₂-haltigem Gas, da SO₂ beim Durchgang durch Alundum teilweise zu SO₃ oxydiert wird. Die beste Anordnung für die Unters. von SO₂-Nebel, unter Anwendung poröser Membranen, besteht aus zwei aufeinander abgeschliffenen Glastrichter, zwischen deren gegeneinander gepreßten Rändern eine Membran aus Filtrierpapier liegt. Das Filtrierpapier wird am Rand paraffiniert zwecks Luftabschluß. — Bei der zweiten Methode, insbesondere für die Unters. nitroser Dämpfe, wird das bekannte Cottrellverf. in kleinem Maßstabe angewandt. Vf. beschreibt an Hand einer Skizze eine für Laboratoriumsverss. geeignete Anordnung. Die bei der Cottrellschen Anordnung auftretende Schwierigkeit, daß die Isolierung durch B. einer Nebelschicht auf den nichtleitenden Teilen aufgehoben wird, wurde durch einen Überzug aus Paraffinwachs an der Innenseite der oberen u. unteren Enden des Niederschlagszylinders vermieden. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1239—42. 1924. Cambridge, Mass.)

K. WOLF.

Elemente und anorganische Verbindungen.

A. Quartaroli, *Schnelle qualitative und quantitative Prüfung von technischem Wasserstoffsuperoxyd*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß H₂O₂ durch Metallsalze zers. wird. 20 ccm H₂O₂ werden in einem Reagierglase mit 2 ccm 1,5%_{ig}. CuSO₄-Lsg., darauf mit 2 ccm 20%_{ig}. NaOH versetzt. War die Probe 12—6%_{ig}, so geht die Zers. langsam vor sich, während sie bei einem Gehalte von

3% u. darunter sehr stürmisch verläuft. Im ersteren Falle scheidet sich ein geringer, brauner Nd., im zweiten Falle ein blauer Nd. aus. Durch geeignete Verd. mit W. läßt sich die Best. zu einer quantitativen gestalten. (Annali Chim. Appl. 15. 32—35. Pisa.)

GRIMME.

V. Auger, *Über die Bestimmung des Antimons; Bemerkung zu dem Hinweise von A. Ecke.* Entgegen ECKE (Chem.-Ztg. 48. 537; C. 1924. II. 1612) bildet sich aus SbCl_3 u. CuCl augenblicklich SbCl_5 u. CuCl_2 , woran dessen Verf. scheitert. Die Best. des Sb in Lsg. mit NaHCO_3 + Weinsäure versagt bei Ggw. von Cu wegen der starken Färbung des komplexen Cu-Salzes. (Ann. Chim. analyt. appl. [2] 7. 100.)

GROSZFELD.

Lemarchand, *Über die Mitreißung des Magnesiums durch Calciumoxalat.* Mg-Oxalat ist nur wl. in W. (0,309 g im l bei 16°), bildet aber leicht übersätt. Lsgg., aus denen es sich bei Zimmertemp. sehr langsam niederschlägt. Wird das Ca-Oxalat aus an $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ nicht gesätt. Lsgg. gefällt, so werden ca. 7,5% des vorhandenen MgO mitgerissen, gleich ob man den Nd. nach 24 Stdn. oder $\frac{1}{4}$ Stde. abfiltriert. Auch die Ggw. von NH_4Cl ist ohne nennenswerten Einfluß. Daraufhin hat Vf. Fällungen von $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ in Ggw. von NH_4Cl 4 Stdn. gekocht, für die eine Versuchsreihe (A) vom Nd. sd. abfiltriert, für die andere (B) nicht filtriert. Nach 8-tägigem Stehen wurden aliquote Teile beider Filtrate mit CaCl_2 u. NH_4OH versetzt u. der Nd. nach 4-std. Kochen bei konstantem Vol. abfiltriert. Im Fall B (nicht übersätt.) wurden wieder 7,5% MgO, im Fall A (übersätt.) das 3—4-fache mitgerissen. Schlußfolgerungen: Die Mitreißung des $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ durch $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ ist eine Tatsache, wird aber nur wenig durch seine Schwerlöslichkeit in Ggw. von $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$ verursacht. Da in der Praxis die Fällung des $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ fast immer aus an $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ übersätt. Lsgg. vorgenommen wird, so sind an der Mitreißung zwei Erscheinungen schuld: 1. die ziemlich geringe tatsächliche Mitreißung, 2. die langsame Abscheidung des $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ aus seiner übersätt. Lsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 180. 745—48.)

LINDENBAUM.

Friedrich L. Hahn, *Magnesium-Aluminium.* (Ein Beitrag zur kritischen Beurteilung analytischer Verfahren.) Im Anschluß an eine Arbeit von SANDER, WENDEHORST u. WEBER (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 142. 329; C. 1925. I. 132) bespricht Vf. die Frage, ob Mg bei Ggw. von viel Al dadurch bestimmt werden kann, daß das Al durch Weinsäure in Lsg. gehalten wird, während man Mg als MgNH_4PO_4 fällt. Vf. lehnt diese Methode ab. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 142—44. Frankfurt a. M.)

LÜDER.

Luigi Losana und Giorgio Ferrero, *Beitrag zur Bestimmung von Ferrooxyd in Erzen.* Der Aufschluß der feingepulverten Probe mit H_2SO_4 soll unter vollständigem Ausschließen von O_2 stattfinden. Man arbeitet deshalb [prakt. in einer CO_2 -Atmosphäre. Im Original wird hierfür ein prakt. App. an der Hand einer Figur beschrieben. Im schwefelsauren Aufschlusse wird Fe^{II} mit KMnO_4 titriert. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 140—42. Turin.)

GRIMME.

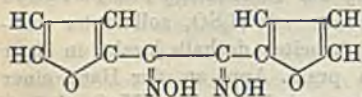
L. Fernandes, *Über die Trennung des Thoriums von dem Zirkon und den dreiwertigen seltenen Erden.* (Vgl. Gazz. chim. ital. 54. 623; C. 1925. I. 133.) Beim Abkühlen einer konz. Lsg. von Thoriumsulfat, die mit einem Überschuß von Thalliumsulfat versetzt war, krystallisierte das sehr beständige $2\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{Tl}_2\text{SO}_4$ aus. — Ist nicht genügend Tl_2SO_4 in der Lsg. vorhanden, dann erhielt man bei vorsichtigem Eindampfen das wenig beständige $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, das zu hoch erhitzt in Thoriumsulfat u. das oben beschriebene Doppelsalz zerfällt. — Von Doppelsalzen des Zr u. Tl wurden hergestellt: 1. $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 2. $2\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; 3. $2\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{Tl}_2\text{SO}_4$. — Ferner untersucht Vf. die Löslichkeiten der hergestellten Doppelsalze u. des schon früher dargestellten $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (Gazz. chim. ital. 55. 3—6.)

GOTTFRIED.

K. K. Järvinen, *Zur Trennung des Eisens, Aluminiums, Chroms und der Phosphorsäure von Zink, Nickel, Kobalt und Mangan und Bestimmung der letzteren*. Vf. gibt folgende neue Methode der Trennung der Sesquioxide u. der Phosphorsäure von den Monoxyden an, da die üblichen Methoden — wie die Trennung mit Ammoniak, die Bariumcarbonat-, Calciumcarbonat- u. die Acetatmethode — infolge Okklusion der Monoxyde (10–20%) bzw. infolge Hinderung der Ausfällung der Sesquioxide ungenaue Resultate liefern: die Lsg., die die Sesquioxide von Fe, Al, Cr u. die Monoxyde von Zn, Co, Ni, Mn u. noch Phosphorsäure enthält, wird mit $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ neutralisiert, gekocht u. mit der theoret. Menge NH_4 - oder Na-Nitrit versetzt. Die Sesquioxide fallen dann als vollkommen reine Ndd. aus. — Die Trennung des Zinks von Ni, Co u. Mn erfolgt durch Fällung in saurer Lsg. (0,04-n.) mit H_2S . Statt der üblichen Fällungsweise durch den H_2S -Strom wird eine solche durch Gasdruck vorgeschlagen (W. BÖTTGER, Lehrbuch d. qual. Analyse, 2. Aufl., S. 162). Das Zink wird als ZnO oder genauer als ZnSO_4 gewogen. Die bei der Fällung des ZnS fast immer mitgerissenen Spuren von Co lassen sich folgendermaßen feststellen: das ZnO wird in Salzsäure gel., eingedampft u. mit W. aufgenommen. Dann setzt man eine KCNS -Lsg. hinzu u. schüttelt mit einer Mischung von gleichen Teilen Ä. u. Amylalkohol, wobei sich letztere Schicht bei Anwesenheit von Co blau färbt. Man vergleicht colorimetr. mit einer Vergleichslsg., deren Co-Gehalt bekannt ist. — Die Trennung des Ni u. Co von Mn wird nach der Methode von TREADWELL vorgenommen, die Sulfate von Co u. Ni zusammen bestimmt, das Ni mit Dimethylglyoxim gefällt u. das Co aus der Differenz berechnet. Aus dem Filtrat wird das Mn als MnS abgeschieden, geglüht u. als Mn_2O_3 gewogen. Etwas genauer ist die Best. als Sulfat. Zu dem Zwecke werden die Oxide in einem Gemisch von Salzsäure u. Schwefelsäure gel., die Lsg. auf dem Wasserbad eingedampft, die überschüssige H_2SO_4 abgeraucht u. der Tiegel mäßig geglüht. — Zur Best. von Zn in Erzen wird die Methode von FINKENER mit einigen Vereinfachungen empfohlen. Nach Abscheidung der Schwefelwasserstoffgruppe neutralisiert man die Lsg., fällt dann k. mit H_2S unter Druck u. wägt das Zn als Oxyd. Bei Ggw. von Al u. P ist der Neutralisationspunkt nicht genau erkennbar, weil wl. Phosphat ausfällt. In dem Fall wird Fe, Al, H_3PO_4 nach der oben beschriebenen Nitritmethode beseitigt u. das Zn im Filtrat bestimmt. (Ztschr. f. anal. Ch. 66. 81 bis 100. Helsingfors.)

GRZENKOWSKI.

Byron A. Soule, *α -Furildioxim als Reagens für die Erkennung und Bestimmung von Nickel*. Mit Hilfe von α -Furildioxim von nebensteh. Konst. läßt sich noch



1 Teil Ni in 6000000 Teilen Lsg. nachweisen.

Furfural wird in Furoin u. dieses nach FISCHER (LIEBIGS Ann. 211. 218 [1881]) in Furil (F. ca. 160°) übergeführt. Mit $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ergab dieses in methylalkoh. Lsg. (Rückfluß) das α -Furildioxim, farblose Krystalle aus A., F. 168° (Zers.), l. in W. u. A. Zum qualitativen Nachweis von Ni setzt man der zu untersuchenden schwach ammoniakal. gemachten Lsg. einige Tropfen wss. Dioximlsg. zu. Mit Ag, Cu, Mn u. Zn entstehen weder Färbungen, noch Fällungen, mit Co entsteht Dunkelfärbung (bei Ggw. von viel Co wird dieses durch Oxydation entfernt), Fe^{+++} , Cr u. Al geben bei Ggw. von Citrat oder Tartrat keine Rkk. Das einzige störend wirkende Element ist Fe^{++} , welches ebenfalls Ndd. mit α -Furildioxim gibt. Die Zus. des Ni- α -Furildioxims ist $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4\text{Ni}$, der Ni-Gehalt ist 11,81%. In der quantitativen Analyse kann dieser Nd. direkt zur Wägung gebracht werden, oder er kann gel. u. in der Lsg. Ni durch Elektrolyse oder Cyanidtitration bestimmt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 47. 981–88. Ann Arbor, Univ. of Michigan.)

ZANDER.

E. F. Figg, *Bemerkung über die maßanalytische Bestimmung von Pb_2O_4 in*

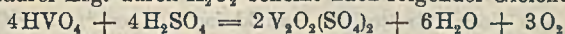
Mennige. Vf. empfiehlt hierfür die folgende Abänderung von LIEBIGS JUN. Verf. (Ztschr. f. angew. Ch. 14. 828): 1 g Oxyd verreibt man langsam bis zur Vollendung der Rk. in einer Reibschale mit 40 ccm einer gesätt. Lsg. von Na-Acetat in 5%ig. Essigsäure u. gibt einen bekannten Überschuß (40—50 ccm) von $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlg. zu. Die Zugabe einiger ccm 5%ig. KJ-Lsg. erleichtert die Red. ohne die Titration zu stören. Dann gibt man etwas Stärkelsg. zu u. titriert das Thiosulfat mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. zurück. Der große Überschuß an Na-Acetat verhindert die Fällung von PbJ_2 , so daß der Endpunkt der Titration scharf ist. 3 Bestst. hiernach von derselben Probe gaben 87,9—88,1—88,0% Pb_3O_4 . (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 68.)

RÜHLE.

Ernesto Stelling, Die gravimetrische Bestimmung von Blei in Gegenwart von Zinn und Antimon. 1 g der Probe wird in 20 ccm konz. HNO_3 u. 10 ccm W. gel., auf dem Dampfbade zur Trockne verdampft u. der Rückstand 5 Min. mit 50 ccm mit SO_2 gesätt. W. bei 60° behandelt. Zugeben von 20 ccm konz. HCl u. kochen. Die Oxyde von Sn u. Sb gehen hierbei vollständig in Lsg. Nach Zusatz von 10 ccm konz. H_2SO_4 bis zum Entweichen von H_2SO_4 -Dämpfen einengen, nach dem Erkalten Zugeben einer wss. Lsg., welche je 10% A. u. H_2SO_4 enthält, nach dem Erkalten Nd. abfiltrieren durch Goochtiegel, mit der gleichen Lsg. auswaschen u. nach dem Glühen wägen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 748. 1924. New Haven [Conn.])

GRIMME.

A. W. Hothersall, Die Bestimmung von Vanadium durch Reduktion mit Wasserstoffperoxyd und Titration mit Kaliumpermanganat. Vf. hat das Verf. von CAIN u. HOSTETTER (Journ. Americ. Chem. Soc. 43. 2552; C. 1922. I. 924), insbesondere den Verlauf der Red. u. deren Anwendung in der analyt. Chemie nachgeprüft, zur Feststellung ihrer Wirksamkeit u. der Grenzen ihres Eintretens. Als Ergebnis seiner Unters., die im einzelnen besprochen werden, wird empfohlen wie folgt zu verfahren. Eine geeignete Menge der Probe bringt man mit Säuren oder durch Schmelzen mit $KHSO_4$ (nicht mehr als 10 g) in Lsg. u. filtriert. Dann gibt man 10 ccm konz. H_2SO_4 , sind viel l. Stoffe neben V zugegen, gibt man 20 ccm zu u. erwärmt bis zum Auftreten von Dämpfen. Nach dem Abkühlen gibt man zur Zers. organ. Stoffe etwas gepulvertes $KMnO_4$ zu, erwärmt u. läßt wieder abkühlen. Dann gibt man tropfenweise 3%ig. oder stärkeres, von organ. Stoffen freies H_2O_2 zu bis alles $KMnO_4$ zers. ist. Die ganz klare Lsg. erhitzt man wieder, bis sich Dämpfe entwickeln u. läßt abkühlen. 1. Haben sich keine Salze ausgeschieden, so gibt man tropfenweise 1 ccm H_2O_2 -Lsg. unter Bewegung der Fl. zu. Das überschüssige H_2O_2 wird sehr schnell katalyt. durch die Vanadylsulfatlg. in konz. H_2SO_4 zers. Es ist ratsam, noch 10 bis 15 Min. stehen zu lassen, dann auf 300 ccm zu verd., auf 70° zu erhitzen u. mit $KMnO_4$ zu titrieren. — 2. Haben sich bas. Sulfate oder l. Salze abgeschieden, so verd. man mit W., aber nicht mit mehr als dem zweifachen Raumteil der vorhandenen konz. H_2SO_4 entspricht, u. erwärmt bis Lsg. eingetreten ist. Nach dem Abkühlen gibt man 5 ccm H_2O_2 -Lsg. u. etwa 0,1 g KBr als Krystalle zu u. läßt 24 Stdn. stehen. Man erwärmt dann bis zum Auftreten von Dämpfen, um Br u. HBr zu vertreiben, läßt abkühlen, verd. mit wenig W., erwärmt, um ausgeschiedene Salze zu lösen, verd. auf 350 ccm, oder auf 700 ccm, wenn viel Fe zugegen ist, erwärmt auf 70° u. titriert mit $KMnO_4$. — Die Red. des V in schwefelsaurer Lsg. durch H_2O_2 scheint nach folgender Gleichung zu erfolgen:



Übervanadssäure

Vanadylsulfat

Die Red. erfolgt bei Lsg. in konz. H_2SO_4 sofort u. vollständig, wenn H_2O_2 nicht im Überschusse zugegen ist. In verd. H_2SO_4 -Lsg. geht die Rk. langsamer vor sich u. kann auch nicht durch Erhitzen beschleunigt werden. Die Vollständigkeit der Red. hängt von der Temp., der Konz. der H_2SO_4 u. der Zeit ab, sie ist in

weitem Maße unabhängig von der Konz. des H_2O_2 . In Lsgg. mit weniger als 23 Raum-% H_2SO_4 geht die Red. nicht bis zum Ende; die höchst zulässige Temp. liegt zwischen 25 u. 50°. — Das Verf. ist auf vielerlei Stoffe anwendbar, wie Erze, Ferrovandium u. V-Verbb. aller Art. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 270—72. 1924. Woolwich.)

RÜHLE.

Heinrich Biltz, *Verbindung von elektrolytischer Kupfer- und Bleibestimmung*. Früher unternommene Verss., Cu u. wenig Pb elektrolyt. nebeneinander zu bestimmen (Pb aus stark salpetersaurer Lsg. anod., Cu nach Verd. kathod.), scheiterten daran, daß das abgeschiedene PbO_2 durch die bei der Red. der HNO_3 entstandene HNO_2 größtenteils wieder in Lsg. ging. Zur Vermeidung dieses Fehlers wurde jetzt Harnstoff zugegeben, der die gebildete HNO_2 entfernte. — Analyse eines Messings: 0,8 g Messing werden mit 8 ccm W. u. 12 ccm konz. HNO_3 übergossen u. nach einiger Zeit bis zur völligen Lsg. erwärmt. Nach Entfernung der Stickoxyde wird auf 70 ccm verd., aufgeköcht u. die Elektrolyse angesetzt. Kathode: zylindr. Drahtnetzlektrode, Durchmesser $3\frac{1}{2}$ cm; Anode: Zylinderringen von angerauhtem Pt-Blech, Durchmesser 2 cm; beide Elektroden sind 5 cm hoch u. tauchen nur zum Teil ein. Klemmenspannung 2,3—2,5 Volt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. wird 1 g Harnstoff in 10 ccm W. angegeben, nach einer weiteren halben Stunde 100 ccm h. W. Die Elektrolyse wird bis zur völligen Abscheidung des Cu durchgeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 58. 913—14. Breslau, Univ.)

ZANDER.

Bestandteile von Pflanzen und Tieren.

Leslie J. Harris, *Die Verbindung von Proteinen, Aminosäuren etc. mit Säuren und Alkalien und die Bestimmung ihrer Verbindungsgewichte durch physikalisch-chemische Messungen*. Vorläufige Mitteilung. Die theoret. Grundlage der Methode von SÖRENSEN, Aminosäuren in Ggw. von Formol mit Soda u. Phenolphthalein zu titrieren, wurde nachgeprüft. Zu diesem Zwecke wurde nach jedem Sodazusatz der p_H colorimetr. bestimmt u. die Ablesung korrigiert (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie B. 95. 440; C. 1924. I. 435). Aus den Resultaten ergibt sich die Bestätigung der vom Vf. schon früher geäußerten Ansicht, daß diese Methode auf der B. von Methylenderivv. beruht, deren Dissoziationskonstanten von der Ordnung 10^8 mal größer als die der Aminosäuren sind, von denen sie sich ableiten. Die Dissoziationskonstanten betragen für die Methylenderivv. von Glycin (die Werte der freien Säuren in Klammern) $K_a = 4 \cdot 10^{-8}$ ($K_a = 2 \cdot 10^{-10}$), von Alanin $5 \cdot 10^{-7}$ ($2 \cdot 10^{-10}$), von Phenylalanin $1,3 \cdot 10^{-6}$ ($2,5 \cdot 10^{-9}$), von Tyrosin $K_{a1} = 6,3 \cdot 10^{-7}$, $K_{a2} = \text{ca. } 10^{-9}$ ($4 \cdot 10^{-10}$, $4 \cdot 10^{-11}$), von Asparaginsäure $K_{a1} > 10^{-8}$, $K_{a2} = 1,3 \cdot 10^{-7}$ ($1,5 \cdot 10^{-4}$, $1,3 \cdot 10^{-10}$), von Glutaminsäure $K_{a1} > 3 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2} = 1,6 \cdot 10^{-7}$ ($4 \cdot 10^{-5}$, $1,6 \cdot 10^{-10}$). — In Aminosäuren können sowohl NH_2 -, als auch $COOH$ -Gruppen durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt werden. Trägt man die Leitfähigkeit gegen die Bürettenablesung ab, so wird der Endpunkt der Addition von einem Äquivalent Alkali oder Säure durch einen scharfen Knick der Leitfähigkeitskurve bezeichnet. — Zur Best. von Proteinen durch p_H -Titration wird der Betrag von HCl (oder Alkali) gemessen, der erforderlich ist, um ein gegebenes Vol. einer Lsg. von einem bestimmten p_H zu einem anderen zu titrieren, die Werte sind wie früher (l. c.) zu korrigieren. Diese Methode, die so genaue Werte wie eine gewöhnliche Säure-Basetitration ergibt, ermöglicht auch die Best. mehrerer Proteine nebeneinander. — Best. der Proteine in der Milch: Aus einer Bürette läßt man kleine Mengen $\frac{1}{10}$ -n. HCl zu einem bestimmten Vol. Milch zuffießen u. bestimmt nach jeder Ablesung den p_H . Drei oder vier Ablesungen genügen, da man beim Abtragen des p_H gegen die verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl eine geradlinige Funktion erhält, aus der die gesuchten Werte durch Interpolation entnommen werden können. Der Säurebetrag, der erforderlich ist, um die Milch von einem gegebenen p_H -Werte zu einem anderen zu

bringen, ist dem Proteingehalt direkt proportional. Der $\%$ -Gehalt der Milch an Proteinen ist numer. gleich der Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl, die verbraucht werden, um 10 ccm Milch von $p_H = 6,65$ bis zu $p_H = 5,2$ zu titrieren. Die Ablesungen sind innerhalb des Gebietes $p_H = 6,7$ u. $p_H = 4$ vorzunehmen. Bei Werten unter $p_H = 4$ nehmen die Korrekturen größere Werte an. Der Proteingehalt läßt sich so auf 0,1% genau bestimmen. — Die Äquivalentgewichte von Proteinen werden bestimmt, indem man einer Proteinlsg. Säure oder Alkali zusetzt u. nach jedem Zusatz eine physikal. Konstante (entweder die Viscosität, die Totalschwellung, den osmot. Druck [Donnangleichgewicht] oder die Leitfähigkeit) bestimmt. Die physikal. Konstante wird gegen den zugesetzten Betrag Säure oder Alkali abgetragen; die resultierende Kurve ist durch ein sehr scharfes Maximum gekennzeichnet, welches bei den Proteinen, deren Äquivalentgewicht schon bekannt war, genau dem Zusatz von einem Äquivalent Säure oder Alkali entsprach. Unter der Annahme, daß bei anderen Proteinen die gleiche Gesetzmäßigkeit vorliegt, wurden nach verschiedenen Messungen folgende Werte erhalten:

Protein	ccm $\frac{1}{10}$ -n. Säure, äquivalent 1 g Protein	ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali, äquivalent 1 g Protein
Gelatine	8,5—9	6,5—8,7
Edestin	5,6	—
Serumglobulin	7	—
isoelekt. Casein	> 7,5 u. 15	> 22 u. 24
Ovalbumin	ca. 8,5	> 9

Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte werden eingehend besprochen; für den osmot. Druck, der in Proteinlsg. durch Säure oder Alkali erzeugt wird, wird theoret. abgeleitet, daß dem Zusatz von einem Äquivalent Säure oder Base ein Maximum entspricht. — Zum Schluß werden die verschiedenen Auffassungen über die Konst. der Proteinmoll. erörtert. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 97. 364—86.)

ZANDER.

V. Morera und E. Savino, *Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der p_H -Bestimmung im Blut*. Verglichen werden kolorimetr. Methode von CULLEN u. MICHAELIS u. elektrometr. von MICHAELIS. Die letzte ist die exakteste u. dabei einfach. Die Genauigkeit nach CULLEN geht annähernd auf 0,02, die nach MICHAELIS (colorimetr.) nur auf 0,1; dafür ist letztere die bequemere. Resultate u. Berechnungsbeispiele im Original. (C. r. soc. de biologie 92. 893—95.)

OFFENHEIMER.

Robert Elman und Philip D. Mc Master, *Untersuchungen über Urobilinphysiologie und -pathologie*. I. Die quantitative Bestimmung des Urobilins. Die Methode beruht auf Vergleich der mit Zn-Acetat erzeugten Fluoreszenz mit derjenigen einer auf reine Bilirubinlsg. eingestellten Lsg. von Acriflavin. Die Reagenzien sind so eingestellt, daß sie im Endfiltrat ungefähr die von MARCUSSEN u. HANSEN (Journ. Biol. Chem. 36. 381; C. 1919. II. 652) für maximale Fluoreszenz ermittelten Bedingungen von Konz. u. Acidität ergeben. Zum Verd. dient eine bis zu völliger Klarheit filtrierte Lsg. von 2000 ccm 60%ig. A., 50 g Zn-Acetat u. 2 ccm konz. HCl. Die Beobachtung erfolgt mit einer 1 m entfernten 200 Watt-Tageslichtlampe. Für die Extraktion des Bilirubins u. Umwandlung des Urobilinogens gelten die folgenden Vorschriften: Harn. 25 ccm werden gegen Lackmus neutral oder schwach sauer gemacht, mit gesätt. Lsg. von Zn-Acetat in 95%ig. A. nach Zusatz von ca. 1 g des trockenen Salzes auf 50 ccm gebracht, nach Schütteln bis zur Klarheit filtriert u. mit 1—2 Tropfen Jodtinktur versetzt. Bei intensiver Bilirubinurie ist zuweilen vorherige Klärung erforderlich, wofür die Abscheidung von Bilirubincalcium nach HOOPER u. WHIPPLE (Amer. Journ. Physiol. 40. 332; C. 1916. II. 1044) u. Verarbeitung des in der abgeghossenen Fl. enthaltenen Bilirubinogens benutzt werden

kann. — Stuhl. Die Gesamtprobe wird mit W. in einer Milchschüttelmaschine 2—3 Min. geschüttelt, je nach Menge u. voraussichtlichem Bilirubingehalt auf 250 bis 1000 ccm aufgefüllt, 25 ccm-Portionen 1 Stde. mit saurem A. (1600 ccm 95%ig. A., 25 ccm konz. HCl, mit dest. W. auf 2500 ccm aufgefüllt) geschüttelt, nach Stehen über Nacht mit Zn-Acetatlg. wie oben behandelt. — Galle. In Anlehnung an das Verf. von ADLER (Dtsch. Arch. f. klin. Med. 138. 309; C. 1922. IV. 217) werden 20 ccm frischer Galle mit 20 ccm 20%ig. FeCl₃-Lsg. vermischt, sofort mit 40 ccm 20%ig. NH₃-Lsg. versetzt, nach Rühren 25 ccm abfiltriert, mit konz. HCl gegen Lackmus eben sauer gemacht u. wie oben behandelt. Vf. nehmen an, daß so über 75% des tatsächlich vorhandenen Urobilins gewonnen werden. (Journ. Exp. Med. 41. 503—12. ROCKEFELLER Inst. f. med. res.) SPIEGEL.

L. van Itallie und A. J. Steenhauer, *Fäulnisstoffe bei der toxikologischen Untersuchung*. Nach STAS-OTTO wurde in der Veratrinfraktion ein veratrinähnlicher, in den Farbenrkk. jedoch etwas abweichender Stoff gefunden. Den entscheidenden Beweis für die Abwesenheit von Veratrin lieferte die physiol. Probe. — *p-Oxyphenyläthylamin* wurde in 2 Monate alten Leichenteilen in erheblichen Mengen aus der NaOH-, mehr noch aus der NH₃-alkal. Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt u. durch Sublimation rein erhalten. (Pharm. Weekblad 62. 446—49. Leiden.) GROSZFELD.

Constanze Schmitt-Krahmer, *Die Bestimmung der Phosphorsäure bei Stoffwechselversuchen*. Die Phosphorsäurebest. nach NEUMANN ist mehrfach modifiziert worden. Die Methode von v. LORENZ (Landwirtsch. Versuchsstationen 55. 183) ist einfach, genau u. empfehlenswert. (Biochem. Ztschr. 156. 40—50. Berlin, Landw. Hochsch.) WOLFF.

H. Dold, *Das Syphilisdiagnostikum für die serologischen Fällungsreaktionen*. Vf. bespricht die Anwendung seines Diagnostikums (vgl. Dtsch. med. Wchschr. 48. 247; C. 1922. II. 921) u. die dabei gemachten Erfahrungen. (Vox Medica 1. 142—46. Marburg [Lahn], BEHRING-Inst. f. exp. Therapie.) SPIEGEL.

Arthur D. Hirschfelder und Raymond L. Gregory, *Ein einfaches Membranmanometer*. Die Abdominalaorta von kleinen Säugetieren, Kaninchen, Meerschweinchen u. Ratten, ist leicht zugänglich, u. dieses Gefäß ist gut geeignet zur Erzeugung von Blutdruckskizzen von guter Pulsationsweite. Die Konstruktion eines sehr einfachen, genügenden Membranmanometers wird beschrieben, mit welchem Skizzen mit sehr großer Pulsationsweite erhalten werden. (Science 61. 368—70. Univers. of Minnesota.) DIETZE.

L. W. Winkler, *Liquor Kalii arsenicosi acidulus*. Statt der Fowlerschen Lsg. wird eine schwach saure As₂O₃-Lsg. mit H₂SO₄, als besser haltbar, empfohlen. Gehaltsbest. mit 0,1 n.-KBrO₃; geringe Mengen A. stören dabei nicht. (Pharm. Zentralhalle 66. 257—58. Budapest.) GROSZFELD.

F. Wratschko, *Zur Pharmakopöe, Über das spezifische Gewicht der Tinkturen*. Die Beziehungen zwischen A.-Gehalt, Trockenrückstand u. D. der Tinkturen werden erörtert. D. einer Tinktur ist gleich dem Gewicht des in diesem Vol. enthaltenen Lösungsm. (A.-W.) plus dem Gewicht der Extraktstoffe (Trockenrückstand). Daraus ergibt sich die Formel 1:
$$d = \frac{x d e + 100 d a - x d a}{100}$$
; d. h. D. einer Tinktur ist gleich dem Prod. aus dem D. des Trockenrückstandes u. dem %-Gehalt der Tinktur an Trockenrückstand + dem 100-fachen D. des verwendeten A.-W.-Gemisches minus dem Prod. aus dem %-Gehalt der Tinktur an Trockenrückstand u. dem D. des A.-W.-Gemisches, das Ganze gebrochen durch 100. Man kann die Formel 1 einfacher schreiben in Formel 2:
$$d = \frac{x d e + (100 - x) d a}{100}$$
. Will man daraus das x berechnen, so nimmt die Formel die folgende Gestalt an: Formel 3:

$x = \frac{100(d - da)}{de - da}$. D. h. wenn D. des verwendeten A. u. der fertigen Tinktur, sowie D. des Trockenrückstandes bekannt sind, kann man daraus den %-Gehalt der Tinktur an Trockenrückstand berechnen. (Pharmazeut. Presse 30. 31—32. 59 bis 60. Sep.)

DIETZE.

W. Peyer, *Die Prüfung des Traganths*. Zur Prüfung wird folgendes Verf. empfohlen: 1 g Traganth wird in einer 100 g-Flasche mit 2 ccm A. angeschüttelt u. 97 g W. hinzugefügt. Man läßt 24 Stdn. stehen, schüttelt inzwischen häufig um u. schlägt dann den Schleim durch ein kleines Sieb, um ihn gleichmäßig zu machen. Man bringt ihn in das Viscosimeter u. stellt an Hand der Stoppuhr die Tropfenzahl fest, die in 2 Min. durchfließt. Der Vers. wird 2—3 mal wiederholt; das Mittel wird angenommen. Es sollen höchstens 30 Tropfen durchfließen. Für techn. Traganthe wird man wohl 60 Tropfen vorschlagen können. — Die Schwefelsäureprobe von ROSENTHALER (Schweiz. Apoth.-Ztg. 82. 632; C. 1924. II. 2779) ist nicht besonders beweiskräftig. — Die Frage der Oxydasen bezw. Peroxydasen im Traganth wird gestreift. (Apoth.-Ztg. 40. 376—78. Halle a. S., CAESAR & LORETTZ A.-G.)

DIETZE.

H. Angewandte Chemie.

III. Elektrotechnik.

Oronzio de Nora, *Untersuchungen über die Elektrolyse von Kochsalz mit Diaphragmazellen*. Prakt. Zellen für Großbetrieb werden an Figg. beschrieben. Sie liefern mit einer NaCl-Lsg. von 21—22° Bé, bei einer Spannung von 8,5 Amp. je qdm an der Anode u. 6,5 an der Kathode, einer Stromstärke von 2,8—3,2 Volt bei 80—90° eine NaOH von 13—16%. Das Anodengas enthielt in 1000 ccm 955 ccm Cl₂, 24 ccm CO₂ u. 21 ccm O₂. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 130—34. Mailand.)

GRIMME.

Carl Hering, *In elektrischen Öfen vorhandene elektromagnetische Kräfte*. Die verschiedenen mechan. Kräfte, die hervorgerufen werden, sind kurz besprochen. Der quantitative Wert der Längenkraft oder „stretching force“ wird angegeben u. die Formeln zu ihrer Berechnung diskutiert. (Trans. Amer. Electr. Soc. 47. 5 Seiten. Sep.)

WILKE.

E. J. B. Willey, *Die Art der Zurückhaltung von Stickstoff in im elektrischen Lichtbogen geschmolzenem Metall*. Vf. hat untersucht, welche Stoffe entstehen, wenn Fe im elektr. Lichtbogen in N oder in Luft verbrennt. Nach Erörterung der im Schrifttume hierüber bereits vorliegenden Arbeiten (vgl. STRUTT, Proc. Royal Soc. London Serie A 92. 438; C. 1916. II. 545) beschreibt Vf. an Hand zweier Skizzen die von ihm verwendete Apparatur u. die Durchführung der Verss. Danach bildet sich beim Verbrennen von Fe in N durch den elektr. Lichtbogen ein *Eisennitrid* infolge der Einw. von akt. N auf die im Lichtbogen gebildeten Eisendämpfe. Verbrennt dagegen Fe im Lichtbogen in Luft, so scheint sich ein anderer, von einem Nitrid verschiedener N-haltiger Körper zu bilden, dessen B. man auf die Ggw. des O₂ zurückführen muß. Es wird vermutet, daß dieser Körper ein Nitroceisen oder eine dem ähnliche Verb. ist, die infolge der Einw. eines N-Oxydes auf Fe-Dampf oder auf ein Fe-Oxyd entstehen. Im Gegensatz zu PATERSON u. BLAIR (Journ. Soc. Chem. Ind. 38. T. 328; C. 1920. II. 792) nimmt Vf. an, daß der N in geschmolzenem Fe auf Absorption des Eisennitrids u. der andern N-haltigen Eisenverb., die sich im Lichtbogen bildeten, durch das geschmolzene Metall zurückzuführen ist. Die Beobachtung von PATERSON u. BLAIR (l. c.), daß sich ein Teil des N als NH₃, ein Teil als elementarer N wieder abspalten läßt, ist nach Vf. eben durch die Absorption des N, nicht als solchen, sondern als Gemisch von

Nitrid, das seinen N mit H₂ als NH₃ abspaltet u. des Nitroeisens zu erklären. Nach PATERSON u. BLAIR (l. c.) ist N ungefähr zur Hälfte seines Betrages in als NH₃ abspaltbarer Form vorhanden. (Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 263—66. 267 bis 270. 1924.) RÜHLE.

R. Dieterle, *Die Durchschlagsspannung fester Isolierstoffe*. Vf. untersucht die Durchschlagsspannung fester Isolierstoffe, die in Form dünner Folien erhältlich sind: Glimmer, Glas, Weichgummi, Guttapercha, Cotton u. Papier in ihrer Abhängigkeit von der Schichtdicke sowie von der Frequenz u. Zeit der elektr. Beanspruchung. Er beschreibt die Versuchseinrichtung u. stellt die gefundenen Messungen u. die daraus abgeleiteten Gesetze in Kurven-Schaubildern zusammen. (Elektrotechn. Ztschr. 46. 329—32. Charlottenburg.) NEIDHARDT.

Umberto Pomilio, *Über Elektroden aus künstlichem Graphit*. Elektroden aus künstlichem Graphit wurden der Einw. verschiedener Ionen ausgesetzt (Cl, SO₄, ClO₃, etc.), wobei mehr oder weniger Zers. zu beobachten war. Dann wurden Verss. mit imprägnierten Elektroden angesetzt. Als Imprägnierungsmittel dienten Naphthalin, Chlornaphthaline, Paraffin, Bitumen u. Leinöl. Nur letzteres bietet einen weitgehenden Schutz gegen Zerfall, während Naphthalin u. Chlornaphthaline vollständig versagten. (Giorn. di Chim. ind. ed appl. 7. 63—77. Neapel.) GRIMME.

Siemens & Halske Aktiengesellschaft, Siemensstadt b. Berlin, übert. von: **Hans Gardien**, Berlin-Grunewald, *Elektrolytischer Prozeß*. (A. P. 1531386 vom 3/1. 1924, ausg. 31/3. 1925. — C. 1924. I. 1574.) KAUSCH.

Francis A. Holt, Elmhurst, N. Y., *Elektrolyse*. Man läßt einen direkt elektrolytischen Strom durch das elektrolyt. Bad strömen, bis Polarisation eintritt, worauf man den Strom zurückführt, bis der Polarisationseffekt entfernt ist. (A. P. 1534709 vom 17/5. 1924, ausg. 21/4. 1925.) KAUSCH.

John Pressly Scott, Toronto, Canada, *Elektrolysator*, 1. Elektrolyt. App., insbesondere zur elektrolyt. Wasserzersetzung, mit Speisewasserzuführung u. Gasabscheidekammern für die Trennung des Gases von dem Elektrolyten sowie mit Leitungen für den Umlauf des Elektrolyten zwischen den Zellen u. den Abscheidekammern, dad. gek., daß die oberen Teile der Zellen an Sammelrohre angeschlossen sind, die mit den Abscheidekammern unterhalb des normalen Spiegels der in diesem enthaltenen Fl. in Verb. stehen, u. daß oberhalb der Sammelrohre Hauptrohre vorgesehen sind, die mit den Sammelrohren in Verb. stehen u. in die Abscheidekammern oberhalb des n. Spiegels der darin enthaltenen Fl. münden. — 2. App., bei dem das in den Zellen erzeugte Gas dadurch gewaschen wird, daß man es durch die Speisewasserzuführung leitet, dad. gek., daß die Wasserzuführungsvorr. aus einem Paar Behälter besteht, deren einem das Anodengas u. deren anderem das Kathodengas zugeführt wird u. die sich ihrerseits in die Anoden- bzw. Kathodenumlaufsysteme entleeren. — 3. gek. durch eine Vorr. zur Einführung des Speisewassers unmittelbar von den Zuführungsbehältern in die Gasabscheidekammern. Weitere 3 Ansprüche kennzeichnen Ausführungsformen des App. (D. R. P. 412211 Kl. 12i vom 10/9. 1922, ausg. 23/4. 1925.) KAUSCH.

Ammonia Casale S. A., Lugano (Erfinder: L. Casale), *Wasserelektrolysator*. (Schwed. P. 56846 vom 4/8. 1922, ausg. 11/6. 1924. — C. 1924. I. 1081.) KA.

Nitrum A.-G., Zürich, übert. von: **Werner Sierbert**, Laufenburg, Schweiz, *Elektrode*. (Can. P. 240099 vom 19/5. 1923, ausg. 13/5. 1924. — C. 1923. IV. 47.) KÜHLING.

VII. Agrikulturchemie; Düngemittel; Boden.

Ch. Brionx und **A. Tardy**, *Versuche über Phosphatdünger unter Berücksichtigung der Wirkung eines als kolloidal bezeichneten Phosphates*. Bei der physikalisch-chem.

Unters. konnte gezeigt werden, daß nur 5,25% des aus Tunis stammenden Phosphates so fein zerkleinert war, daß dieser Anteil als kolloidal bezeichnet werden kann. Infolgedessen trifft die Bezeichnung „kolloidales Phosphat“ nicht zu. In Topf- u. Feldverss. erwies sich die Phosphatprobe den zum Vergleich dienenden Phosphatdüngern (Thomasschlacke, Superphosphat) nicht überlegen. (Ann. science agronom. 41. 312—19. 1924. Rouen.)

BRAHM.

Ernest Vanstone, *Basische Schlacken und Phosphatgesteine*. Aus der Best. des Verhältnisses der citratl. P_2O_5 zum Gesamtgehalt ergibt sich, daß die untersuchten bas. Schlacken aus l. Phosphaten u. wl. Pyrophosphaten bestehen, während die Proben von natürlichen Phosphaten mehr reinen Phosphaten gleichen. Durch Glühen wird die Löslichkeit der letzteren verringert. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 155—57. Newton Abbot, Devon, Seale-Hayne Agric. Coll.)

JUNG.

D. Prjanischnikow, *Zur physiologischen Charakteristik von Ammoniumnitrat*. Vf. untersucht die Frage, ob die Pflanzen aus NH_4NO_3 den Ammonium- oder den Nitratstickstoff bevorzugen. 10tägige Maiskeimlinge veränderten die $[H^+]$ der NH_4NO_3 -Nährsgg. genau wie NH_4Cl -Lsgg. in ausgesprochen saure Rk., von pH 6,9—7 nach 3,7—4,2. NH_3 hat danach rein physiolog. größeren Wert als Stickstoffquelle für die Pflanze als Nitrate. Die Nitrifikation hat für höhere Pflanzen nur die indirekte Bedeutung, daß die Anhäufung von NH_3 in schädlichen Konz. vermieden wird. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 4. 242—50.)

TRÉNEL.

Fritz Ruoff, *Die Stallmistveredlung*. (Verfahren Krantz.) Vf. berichtet über seine mehrjährigen Verss. der Herst. von *Edelmist* aus dem gewöhnlichen Stallmist durch geregelte Heißvergärung nach KRANTZ. Diese Verss. haben die große Bedeutung der Heißvergärung für eine zweckmäßige Düngewirtschaft u. Bodendüngung ergeben. Außerdem gestattet das Verf., fast ohne Verluste an wertvollen Düngerstoffen Mistvorratswirtschaft zu treiben u. aus jeder vergärbaren organ. M. ohne Beimengung von Stalldünger einen hochwertigen Dünger (*Grünmist*) allein durch Vergärung zu erzeugen, der den heißvergorenen Stallmist (*Edelmist*) in der Wrkg. noch übertrifft. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 48. 126—27. Konradsdorf [Ob.-Hessen].)

RÜHLE.

G. C. Dymond, *Düngewert von Nebenerzeugnissen der Verarbeitung des Zuckerrohres*. Diese Erzeugnisse sind neben dem Weißzucker Bagasse, Asche, Filterpreßkuchen, Melassen. Der Weißzucker enthält außer minimalen Mengen Asche keine dem Boden entzogenen Stoffe, so daß, wenn die anderen genannten Erzeugnisse dem Boden wieder zurückgegeben werden, eine Erschöpfung des Bodens an den dem Rohre zum Wachstum nötigen Stoffen nicht eintreten kann. (Sugar 27. 134 bis 135. Zululand.)

RÜHLE.

O. Lemmermann, H. Wießmann und K. Sammet, *Untersuchungen über die Ursache der ertragssteigernden Wirkung der Kieselsäure*. Aus den analyt. Ergebnissen umfassender Vegetationsverss. leiten Vf. folgende Erkenntnisse ab: Bei P_2O_5 -Mangel vermag SiO_2 den Ertrag der Kulturpflanzen zu steigern. Die Wrkg. der SiO_2 hängt nicht mit einer besseren Befriedigung des „Aschenhungers“ bei ungenügender P_2O_5 -Gabe zusammen. Direkt wachstumsfördernde Eigenschaften der SiO_2 konnten nicht nachgewiesen werden. Die Ursache der beobachteten Erscheinung liegt in der durch SiO_2 bewirkten erhöhten P_2O_5 -Aufnahme durch die Pflanze. SiO_2 kann P_2O_5 nicht „ernährungsphysiolog.“ vertreten, sondern sie wirkt vom düngertech. Standpunkt aus P_2O_5 sparend, sodaß der SiO_2 -Gehalt des Bodens erhöhte Beachtung verdient. Die erhöhte P_2O_5 -Aufnahme steht im Zusammenhang mit der lösenden Wrkg. der SiO_2 auf die Phosphate. — Es wird die Frage diskutiert, ob die Permeabilität der Zellwände bzw. der P_2O_5 -Aufnahme durch SiO_2 günstig beeinflußt wird. Das umfangreiche experimentelle Material zeigt ferner die großen Schwierigkeiten, das Nährstoffbedürfnis des Bodens aus der Zus. der Pflanzen abzuleiten.

„Verkieselung“ der Pflanzen durch stärkere SiO_2 -Gaben wurden in keinem Falle beobachtet. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A] 4. 265—315.) TRÉNEL.

Fr. Duchoň, *Beitrag zur Erklärung der ertragssteigernden Wirkung der kolloidalen Kieselsäure bei unzureichender Phosphorsäuredüngung in Sandkulturen*. Da Cellulose u. Holzkohle ähnlich wie SiO_2 ertragssteigernd wirken, beruht die günstige Wrkg. der kolloidalen SiO_2 bei ungenügender P_2O_5 -Düngung auf der physikal. Verbesserung des kolloidarmen Sandes. Die SiO_2 selbst hat für die Kulturpflanze keinen Dünge-wert. Die optimale Wrkg. der P_2O_5 -Düngung wird auf natürlichen Böden durch Bodengare erreicht. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A] 4. 316 bis 325.) TRÉNEL.

O. Lemmermann, *Bemerkungen zu der vorstehenden Arbeit von Fr. Duchoň „Beitrag zur Erklärung der ertragssteigernden Wirkung der kolloidalen Kieselsäure bei unzureichender Phosphorsäuredüngung in Sandkulturen“*. Vf. widerspricht der Auffassung DUCHONS, daß die ertragssteigernde Wirkung der SiO_2 allein auf Verbesserung der physikal. Eigenschaften des Bodens beruhe, 1. weil lediglich die P_2O_5 -Wrkg. verbessert wird, nicht die von N u. K, 2. weil die beobachtete Erscheinung nur eintrat, wenn SiO_2 im Boden direkt mit P_2O_5 in Berührung trat, 3. weil SiO_2 in Form von Kaolin nicht wirkte u. 4. weil die SiO_2 -Wrkg. auch bei Ggw. von Humussubstanzen eintrat. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A] 4. 326—30.) TRÉNEL.

Werner Schmidt, *Die Kohlensäure als Reizstoff und Baustoff*. An Keimungs-verss. mit Kiefersamen wird gezeigt, daß durch mehrstd. Einw. von CO_2 vorbehandelte Samen schneller keimten als unbehandelte. Nach 10 Tagen hatten die begasten Keimlinge eine mittlere Höhe von 3,2 cm, die unbehandelten waren 2,6 cm hoch. Doch war nach 14 Tagen der Unterschied ausgeglichen. Zu lange Einw. der CO_2 schädigt die Keimkraft. Die prakt. Bedeutung der Erscheinung liegt bei Nadelholzsamen 1. in einer erwünschten Anregung der Keimung auf CO_2 aushauchenden Böden u. 2. unerwünschterweise in vorzeitigem Keimreiz oder Überreizung während der Aufbewahrung bzw. während des Darrvorgangs durch CO_2 reiche Heizluft. — Vf. diskutiert ausführlich das CO_2 -Problem. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 4. 162—71.) TRÉNEL.

A. Jacob, *Über die Wirkung gesteigerter Düngergaben bei Futterrüben*. Vf. zeigt an Feldverss. mit „Eckendorfer gelber Futterrübe“, daß die Sicherheit der Rentabilität erhöhter Düngung durch Erhöhung der Kaligabe gewährleistet wird. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. B] 4. 156—61.) TRÉNEL.

Tacke, *Die Kalkfrage im Rahmen der angewandten Bodenkunde und Kunstdüngerwirtschaft*. Nach den Ergebnissen früherer Unterss. kann eine vollständige Abstumpfung der freien Humussäure kalkarmer Moor- u. Heideböden auf den Ertrag gewisser Früchte nahezu vernichtend wirken, es ist daher die Dosierung des Kalkes in diesen Böden der anzubauenden Fruchtart anzupassen. Von den bisher angewandten Verff. der quant. Best. des Kalkbedürfnisses eines Bodens ist nach den bisherigen Erfahrungen keine einer allgemeinen Anwendung fähig. Weitere Nachprüfung durch Feld- u. Gefäßverss. ist daher erforderlich. Hierbei ist vor kurzfristigen Verss. zu warnen, da günstige Ergebnisse der Kalkzufuhr im 1. ja selbst im 2. Jahr in den folgenden in das Gegenteil umschlagen können. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. B. 4. 97—100. Bremen.) BERJU.

E. Ramann, *Das Wesen, die Bedeutung und die Bestimmungsmethoden der Bodenacidität*. Die beobachteten Schädigungen des Pflanzenwachses durch die „Bodenacidität“ beruhen auf der Anwesenheit von entbasten permutitähnlichen Al-Alkali-Silikaten des Bodens. Die Entbasung u. damit die B. von saurem H_2 -Permutit wird in 1. Linie durch CO_2 -haltiges W. hervorgerufen. Die unmittelbare Wrkg. dieser wl. sauren Permutite auf das Pflanzenleben ist gering; bei Düngung

mit Neutralsalzen können jedoch Säuren u. pflanzenschädliche Al-Salze durch Austauschvorgänge auftreten. Die Austauschfähigkeit der Permutite als Träger der Pflanzennährstoffe geht durch ihre Entbasung verloren, die Verminderung der austauschfähigen Permutite im Boden setzt die K-Ernährung der Pflanze u. damit die Erträge herab. Der Entbasung der Kulturböden kann in 1. Linie durch gesteigerte Kalkzufuhr entgegengetreten werden. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A] 4. 217—21.) TRÉNEL.

J. Hissink, *Das Wesen, die Bedeutung und die Bestimmungsmethoden der Bodenacidität*. Diskussionsbemerkung zu der Kappenschen Auffassung, daß die Austauschacidität auf der sauren Rk. des durch Basenaustausch entstandenen $AlCl_3$ beruht. Nach Ansicht des Vf. verdrängen die K-Ionen der Neutralsalzlösung die H-Ionen aus dem Boden u. die Auflösung des Al aus dem Boden findet in sekundärer Rk. statt. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A] 4. 235—36.) TRÉNEL.

H. Kappen, *Untersuchungen zur Bodenaciditätsfrage durch Vegetationsversuche*. (Vgl. Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung Abt. A. 4. 1; C. 1925. I. 1645.) Vf. weist an Vegetationsvers. mit Luzerne, Rotklee, Serradella, gelber Lupine, Erbse, Buschbohne, Gerste, Hafer, Mais, Senf, Kartoffel, Futterrübe den Einfluß der „hydrolyt.“ u. „Austauschacidität“ nach. Auf „austauschsauren“ Böden vermögen Gerste, Futterrübe, Erbse, Buschbohne, Klee, Luzerne, Senf die gebotenen Nährstoffe nicht befriedigend auszunutzen. Außer dem Kalkmangel spielt zweifellos auch die saure Rk. als solche eine wichtige Rolle im Wachstum der Pflanzen. Bei Senf u. anderen gegen saure Rk. hochempfindlichen Pflanzen haben sich physiolog. alkal. Düngemittel nicht als brauchbarer Ersatz für die Kalkung des Bodens erwiesen. Der Einfluß saurer Düngemittel auf die Bodenrk. ist im allgemeinen gering. besonders wenn der Boden ausreichend mit Phosphaten gedüngt worden ist. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. A. 4. 202—14.) TRÉNEL.

H. Wießmann, *Über den Einfluß des Lichtes auf die Nährstoffaufnahme der Pflanzen im Jugendstadium*. An Vegetationsvers. mit Petkuser Sommerroggen wird gezeigt, daß die Stärke der Belichtung auch im Jugendstadium der Pflanzen von großem Einfluß auf Wachstum u. Nährstoffaufnahme ist. Die unterschiedliche Belichtung erfolgte dadurch, daß die Versuchsgefäße teils im Freien, teils im Zimmer an nach Süden bezw. Norden gelegenen Fenstern aufgestellt wurden. Bei schwachen Lichtverhältnissen war die P_2O_5 -Aufnahme höher. Vf. diskutiert die Frage, ob diese Erscheinung nicht einen Unsicherheitsfaktor der Methode NEUBAUER bedeutet. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. B 4. 153—55.) TRÉNEL.

C. M. Smith, *Gesichtspunkte zur Untersuchung von Insekten- und Pilzvertilgungsmitteln*. Ausführliche Beschreibung der Bekämpfungsmittel, ihrer Analyse u. Anwendungformen. (Chemistry and Ind. 44. 417—20.) TRÉNEL.

R. N. Chipman, *Die Fabrikation von Insekten- und Pilzvertilgungsmitteln*. Vf. bespricht die Anforderungen, die an Pariser Grün u. Calciumarseniat vom entomolog. Standpunkt aus zu stellen sind; Pariser Grün gibt er als Vertilgungsmittel den Vorzug. (Chemistry and Ind. 44. 421—422.) TRÉNEL.

W. Glen Liston, *Begasung mit Blausäure*. Vf. beschreibt eingehend die Verwendung von HCN zur Bekämpfung von tier. Schädlingen u. einen neuen für diesen Zweck konstruierten App. von BAIRD u. TATLOCK (London). (Chemistry and Ind. 44. 367—71.) TRÉNEL.

A. Osterwalder, *Ein Versuch mit Schwefelkalkbrühe zur Bekämpfung des amerikanischen Stachelbeermehltaues*. Spritzschäden durch Bordeauxbrühe an Obstbäumen in den Jahren 1922 und 1923. Schorfbekämpfungsversuche mit Solbar. Durch mehrjährige Wiederholung der Behandlung der Johannis- u. Stachelbeersträucher mit CaS-Brühe ist es möglich, den amerik. Stachelbeermehltau völlig zu beseitigen. Das von den Farbenfabriken FRIEDR. BAYER & Co., Leverkusen zur Bekämpfung

pilzlicher u. tier. Schädlinge empfohlene Mittel *Solbar* zeigte eine sichere Wrkg. bei der Schorfbekämpfung, doch reichte diese nicht ganz an die der CaS-Brühe heran. Schorfbekämpfungsverss. mit *Cosan*, einer von der Firma E. de Haen A.-G., Seelze i. H. empfohlenen graugelben stark nach H₂S riechenden kolloid. S enthaltender Masse, vermochte in der von dieser Firma empfohlenen Verd. die Obstbäume mit vor der Schorfkrankheit zu schützen. (Landw. Jahrb. der Schweiz 38. 617—24. 1924.)

BERJU.

A. Piutti und L. Bernardini, *Über Rattenvernichtung in Schiffstransporten mit Chlorpikrin*. Prakt. Verss. ergaben, daß 1 ccm Chlorpikrin zur Entgasung von 1 cbm Luftraum vollständig ausreicht. (Rend. R. Accad. Sc. Fische e Mat. di Napoli [3] 24. 4 Seiten. 1918. Sep.)

GRIMME.

M. Henry, *Vernichtung der Kaninchen mit Calciumcyanid*. Die Resultate, die man mit Calciumcyanid erzielt hat zur Beseitigung der Kaninchenplage, ermutigen zu weiteren Verss. Die Zusammenfassung bringt die Vor- u. Nachteile der Methode. (Agr. Gaz. N. S. Wales 34. 485—88. 1923; Exp. Stat. Rec. 51. 759. 1924.) HAASE.

C. A. Cary und Edward B. Meigs, *Beziehung zwischen Futter, Blutzusammensetzung und Milchsekretion von Milchkühen*. Eine starke Einschränkung des Futter Nährwertes bei Milchkühen bewirkt eine ausgesprochene Abnahme des Amino-N im Blutserum. Eine scharfe Einschränkung der Proteinmenge bei unveränderter Proteinqualität verursacht nur ein geringes Fallen des Amino-N, nicht aber, wenn die Qualität des Futterproteins mit der Menge vermindert war. Bei einer Kuh mit einem an Protein unzureichendem Futter kann die Proteinmenge um 90—100%, ohne Zunahme des Amino-N erhöht werden; bei gleichzeitiger Zunahme von Proteinqualität u. -quantität im Futter, fällt der Plasma-Amino-N bestimmt. Unter passenden Bedingungen beeinflußt die Qualität des Futterproteins bestimmt den Amino-N-Gehalt des Plasmas; die Ration mit besserem Protein entspricht dem niederen Amino-N-Gehalte; das Gleiche gilt vom Ernährungszustande des Tieres. Mehr als von der vorhandenen Proteinmenge hängt also der Amino-N-Gehalt vom Nährwerte (energy content) der Futtermation, der Qualität des Futterproteins u. dem Ernährungszustande des Tieres ab. Unter geeigneten Bedingungen können sehr große Änderungen in der Konz. des freien Tryptophans im Blute eintreten, bei nur geringer Änderung des gesamten Amino-N. Solche Änderungen bei Wechsel von Proteinmenge oder -qualität im Futter können wochenlang fortdauern. Scharfen Einschränkungen der Nährwerteinheiten im Futter oder in Menge oder Güte des Proteins folgt unmittelbar eine Abnahme der Milchergiebigkeit. Ebenso verschlechtert sich dann die Zus. der Milch. Bei Wiedereintritt der früheren Bedingungen besteht Neigung für Menge u. Güte der Milch wieder auf den alten Stand zu kommen. (Journ. Agricult. Research 29. 603—24. 1924. Washington, Research Laboratories, Bureau of Dairying, United States Department of Agriculture.)

GROSZFELD.

F. Proescher und H. A. Hoffmann, *Ätiologie und Pathologie der filtrierbaren Schweinekrankheiten — Schweinecholera und Bronchopneumonie*. Eine sorgfältige Analyse der Temp. Rkk., der klin. Symptome u. patholog. Veränderungen hat gezeigt, daß man die filtrierbare Viruserkrankung in zwei Species teilen muß. — Der kleine Coccus, den man im Blutgerinnsel bei Schweinecholera früher durch Methylencarbonat erkannte, wurde, wenn man eine methylnalkoh. Lsg. von Eosin-Methylenblau-Toluidinblau u. verd. Giemsa'slg. benutzte, in u. außerhalb der Endothelzellen im Blutstrom oder an die Blutkörper geheftet gefunden. Seine Form ist sphär. oder oval, von 0,2 μ Durchmesser, gerade u. Mk. erkennbar. (Jour. Compar. Path. and Ther. 37. 73—106. 1924; Exp. Stat. Rec. 51. 785—86. 1924.) HAASE.

E. Rousseaux, *Analyse von nicht gleichmäßigen Düngemitteln*. Von einem Knochenmehl enthielt der feine Anteil (27% des Mehles durch Sieb 80), bezw.

mittelfeine (48% des Mehles durch Sieb 25) bzw. der gröbere (25%, Rest), 9,9 bzw. 14,3, bzw. 19,1%, Durchschnitt also 14,3% Gesamt-P₂O₅, 4,47 bzw. 4,71, bzw. 5,04, im Durchschnitt also 4,72% N. Zu beachten sind die erheblichen Unterschiede. (Ann. des Falsifications 18. 172.)

GROSZFELD.

E. Rousseaux, *Wasserbestimmung in Düngemitteln*. (Vgl. vorst. Ref.) Unterschiede in der Best. des citratl. P₂O₅ eines Superphosphates gleicher Herkunft, aus einem Papiersack Probenahmen 3 Tage auseinander liegend, gefunden 16,32% bzw. 17,15% waren durch verschiedenen Gehalt an W. (12,2% bzw. 5,8%) bedingt. Bei Düngemitteln aus Papier- oder Stoffsäcken ist also stets auch der Wassergehalt zu berücksichtigen. (Ann. des Falsifications 18. 173—74.)

GROSZFELD.

B. Tacke, *Das Wesen, die Bedeutung und die Bestimmungsmethoden der Bodenacidität*. Vf. berichtet über Vers., das Verf. der Moorkultur-Versuchsstation zur Best. des Kalkbedarfs der Moorböden auch für reine Mineralböden anzuwenden. Der Vergleich mit dem Verf. von DAIKUHARA ergab weder bei Mineral- noch bei Moorböden Übereinstimmung. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 4. 215—21.)

TRÉNEL.

O. Lemmermann, *Das Wesen, die Bedeutung und die Bestimmungsmethoden der Bodenacidität*. Vf. bespricht Wesen, Bedeutung der Bodenrk. u. die Methodik ihrer Best. Um den Kalkbedarf des Bodens zu bestimmen, schlägt Vf. vor, entweder den Boden mit steigenden Mengen Kalk zu schütteln, bis er neutrale Rk. angenommen hat oder ihn elektrometr. zu titrieren. Die Azotobaktermethode wird als nicht durchaus zuverlässig bezeichnet. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 4. 222—26.)

TRÉNEL.

R. Ganßen, *Das Wesen, die Bedeutung und die Bestimmungsmethoden der Bodenacidität*. Vf. setzt sich dafür ein, zur Best. der Bodenrk. mehrere Methoden nebeneinander anzuwenden u. zwar nach den Vorschlägen von KAPPEN, ARRHENIUS, HUDIG u. TRÉNEL. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. [Abt. A.] 4. 237 bis 238.)

TRÉNEL.

J. Hudig, *Das Wesen, die Bedeutung und die Bestimmungsmethoden der Bodenacidität*. Vf. konnte in der Praxis eine direkte Beziehung zwischen Wasserstoffzahl u. Fruchtbarkeit nicht feststellen. Er warnt davor, Praktikern Apparate in die Hände zu geben, mit denen man die [H] auf freiem Felde feststellen kann. Der Kalkbedarf des Bodens ergibt sich am sichersten aus der elektrometr. Best. der Pufferwrkg. des Bodens. (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung. Abt. A. 4. 229—31.)

TRÉNEL.

M. Trénel, *Über ein einfaches Gerät zur elektrometrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration*. („Bodenacidität“.) (Ztschr. f. Pflanzenernähr. u. Düngung [Abt. A.] 4. 239—41. — C. 1925. I. 412. 1439.)

TRÉNEL.

N. M. Comber und **S. J. Saint**, *Notiz über die Absorption von Basen durch Böden*. Vff. zeigen, daß nach der Methode von JONES bei Benutzung der n. Alkali-carbonate die Menge des entwickelten CO₂ nicht als Maß der absorbierten Basenmenge angesehen werden kann. (Soil science 18. 131—32. Leeds, Univ.; Ber. ges. Physiol. 29. 573. Ref. DÖRRIES)

BRAHM.

S. Winogradsky, *Untersuchungen über die Mikrobiologie des Bodens*. I. *Über die Methode*. Erörterung der bisherigen Methoden u. ausführliche Beschreibung der vom Vf. neuerdings verwendeten, in den Grundzügen bereits mitgeteilten (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 179. 367. 861; C. 1924. II. 1847. 1925. I. 277). Zum Nachweis nitrifizierender u. N-bindender Kraft werden große Platten von Silicagel benutzt, die für die erste mit Mg(NH₄)PO₄, für die zweite mit Mannit u. CaCO₃ beschickt sind. (Ann. Inst. Pasteur 39. 299—354. Brie-Comte-Robert, Inst. PASTEUR.)

SPIEGEL.

Asahi Glass Company, Limited, Tokio, übert. von: **Iichiro Ishitani, Toyotama-gun, Tokio-fu, Düngemittel.** (Can. P. 239719 vom 23/6. 1923, ausg. 29/4. 1924. — C. 1924. I. 2735.) KÜHLING.

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaestofaktieselskab, übert. von: **Birger Eield Halvorsen und Oystein Ravner, Kristiania, Düngemittel.** (Can. P. 240472 vom 28/6. 1923, ausg. 27/5. 1924. N. P. 39013 vom 7/6. 1923, ausg. 3/3. 1924. F. Prior. 20/7. 1922. — C. 1923. IV. 533.) KÜHLING.

Fritz Altmann, Berlin, Herstellung von Spritzmitteln zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen, bestehend aus einer Mischung der dazu geeigneten Chemikalien mit Kaolin, 1. dad. gek., daß der Mischung zur Verhinderung des Austrocknens, Bröckelns u. zur Erzielung leichter Auflösbarkeit Seife zugesetzt wird. — 2. dad. gek., daß bei Verwendung verseifbarer ölicher Schutzmittel statt des Zusatzes von Seife als solcher diese erst in der Schutzmittelkaolinmischung selbst durch Verseifung erzeugt wird. — Z. B. wird ein Schädlingsvertilgungsmittel, wie As_2O_3 , S oder $CuSO_4$ mit Kaolin vermischt u. der Mischung ca. 10% einer mit Wasserglas gefüllten Seife in Form von Spänen zugesetzt. Bei nicht genügender Feuchtigkeit der Seife wird der M. Feuchtigkeit in Form von Dampf zugeführt. — Bei fl. Bekämpfungsmitteln, wie *Nicotin*, *Quassia* oder *Carbolineum*, setzt man diese dem Gemisch aus Kaolin u. Seifenspänen solange zu, bis die M. reichlich angefeuchtet ist, ohne breiartig zu werden. Die M. wird dann gepreßt u. bei gelinder Wärme getrocknet. — Bei Verwendung von Harzen u. Fetten für sich allein als auch in Verb. mit anderen Stoffen zur Schädliglingsbekämpfung wird die erforderliche Seife durch Verseifung eines Teiles des Schutzmittels gleichzeitig bei der Vermischung mit Kaolin erzeugt. Saure Spritzmittel[™] erhalten zweckmäßig zur Neutralisation einen möglichst hohen Zusatz von Wasserglas. (D. R. P. 412515 Kl. 451 vom 19/4. 1922, ausg. 21/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Ernst Stern, Charlottenburg, Zur Vertilgung von Insekten und ähnlichen Schädlingen dienende Mittel, bestehend aus fl. oder festen *Chlornaphthalinen* bezw. deren Mischungen, gegebenenfalls unter Zusatz anderer insektentötender oder indifferenten Stoffe in Form von Pulvern oder Lsgg. — Zur Vertilgung von Insekten, Motten u. ähnlichen Schädlingen eignet sich nicht nur das fl. α -*Chlornaphthalin*, sondern auch das feste β -*Chlornaphthalin*, ferner die *Dichlor-*, *Trichlornaphthaline* u. vor allem das feste *Pentachlornaphthalin* u. das *Perchlornaphthalin*. (D. R. P. 411314 Kl. 451 vom 19/2. 1922, ausg. 26/3. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

Albert Charpiloz, Bevilard, Schweiz, übert. von: Eugène Teppet, Grenoble, Frankreich, Unkrautvertilgungsmittel. (A. P. 1534289 vom 16/10. 1922, ausg. 21/4. 1925. — C. 1925. I. 567 [F. P. 547599].) SCHOTTLÄNDER.

Larkin Co. Inc., Buffalo, New York, übert. von: Lester F. Hoyt, East Aurora, New York, V. St. A., Nicotin enthaltende Insektenvertilgungsmittel. Man vermischt Salze des Nicotins mit Fettsäuren aus pflanzlichen Ölen mit fl. Kaliseife aus denselben Fettsäuren. — Man vermischt z. B. freies Nicotin mit einem geschmolzenen Gemisch von Fettsäuren aus Cocosnußöl u. setzt eine durch Verseifung von Cocosnußöl mit alkoh.-wss. KOH gewonnene fl. Seife hinzu. Das salben- oder pastenförmige Prod. ist in W. ll. u. dient als gut haftendes Spritzmittel für von Insekten befallene Pflanzenteile. Zur Erhöhung der insekticiden Wrkg. kann man dem Mittel krystallisiertes Na_2S zusetzen. (A. P. 1534325 vom 7/1. 1924, ausg. 21/4. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

VIII. Metallurgie; Metallographie; Metallverarbeitung.

Hjalmar Braune, Die Cyanbildung beim Hochofenprozeß. Vf. untersucht die Bedingungen zur B. von CN-Verbb. im Fe-Hochofen. Cyanide bilden sich, wenn C u. N bei Ggw. eines Katalysators — als solcher kommt auch unreduziertes

Fe-Erz in Betracht — in der Hitze aufeinander wirken. Wenn also bei schnellem Ofengang unreduziertes Erz in die heißeste Zone unmittelbar über der Formen-ebene gelangt, entstehen CN-Verbb. Ein unter solchen Bedingungen erschmolzenes Roheisen ergibt beim Frischen ein minderwertiges, sehr sprödes Schmiedeeisen. Bei diesen Gelegenheiten wurde in der Schlacke KCN beobachtet, das beim Abstich mit blauer Flamme herausbrannte. — Die Durchsatzmenge eines Hochofens ist also durch die gegebenenfalls einsetzende B. von CN u. die damit verbundene Minderwertigkeit des aus dem Roheisen gewonnenen Flußeisens begrenzt. (Stahl u. Eisen 45. 581—82. Stockholm) LÜDER.

Horst v. Schwarze, *Anblasen, Dämpfen und Niederblasen von Hochofen.* Auf von 40 Hochofenwerken gesammelten Unterlagen ist der Bericht des Hochofenaus-schusses zusammengestellt worden. Er behandelt: Anblasen u. Trocknen neu zu-gestellter Öfen, Dämpfen, Dämpfungsmöller, Ablöschverf., Ersticken der glühenden Ofenbeschickung durch Gase, Verhalten des pyrophorischen Staubes, Abdichtungsmaterial, Auskratzen u. viele andere wichtige Fragen. (Stahl u. Eisen 45. 609—14. Huckingen.) WILKE.

Ralph A. Sherman, *Verbrennbarkeit von Hochofenkoks.* Durch Ermittlung der Zus. der Gase, die eine Feuerung von bestimmter Größe verlassen, bei bestimmter Koksgröße u. bestimmtem Luftüberschuß, erhält man ein genaues Maß der Ver-brennbarkeit des Koks unter diesen Bedingungen. Die Brennbarkeit schwankte bei den verschiedenen untersuchten Sorten zwischen 65 u. 95%, bei Holzkohle wurden 95% erreicht. (Iron Age 115. 1043—45. Pittsburgh Experiment Station. U. S. Bureau of Mines.) WILKE.

S. P. Kinney und Fraser B. Mc Kenzie, *Eine vorgeschlagene Gestell- und Rastkonstruktion.* Die nach den bisherigen Konstruktionen kreisförmig angeordneten Windformen lassen einen Raum im Innern des Ofens entstehen, in dem keine Verbrennung stattfindet u. der eine niedrige Temp. hat. Um die damit zusammenhängenden Nachteile zu vermeiden wird vorgeschlagen von der Kreisform abzugeben u. eine geometr. Figur mit zwei ungleichen Achsen, wie z. B. eine Ellipse usw., zunehmen. (Iron Age 115. 476—78. Bureau of Mines.) WILKE.

E. Fr. Russ, *Widerstandsofen zum Schmelzen und Härten.* Vf. beschreibt den Widerstandsofen der Russ-Elektroofen A. G., seine Verwendbarkeit usw. (Gießereiztg. 22. 229—31. Köln.) LÜDER.

V. Stobie, *Der elektrische Ofen in der Eisenindustrie.* Die Herst. von synthet. Gußeisen im elektr. Ofen wird kurz besprochen u. einige neue Wege gezeigt, die nach Ansicht des Vf., vorteilhafte Anwendungen des elektr. Ofens in der Eisen-industrie gestatten. (Metal Ind. [London] 26. 367—70.) WILKE.

G. Tysland, *Elektrische Roheisenerzeugung in Norwegen.* Bericht über neuer-dings angestellte Verss. in Fiskaa, Südnorwegen, mit der Söderberg-Elektrode. Als Reduktionsmittel- u. Kohlungsmittel wurde fast durchweg Koks benutzt. Die Elektrodenbelastung betrug etwa 6 A/qcm. Der Energieverbrauch belief sich auf 2600—3500 kW st für die t erzeugtes Eisen. Das erzeugte Roheisen zeigte eine gute Zus. (Tekn. Ukeblad 71. 239—47. 251—56. 1924. Stahl u. Eisen 45. 631—33. Ref. DURRER.) WILKE.

K. von Kerpely, *Erfahrungen über die synthetische Roheisendarstellung aus Schrott im Elektroofen.* Im Anschluß an eine frühere Arbeit (Gießereiztg. 22. 61; C. 1925. I. 1903) beschreibt Vf. die Herst. von synthet. Roheisen aus Schrott im elektr. Ofen. Der Schrott wird in geeigneter Weise mit Kalk u. einem Kohlungs-mittel gemischt u. geschmolzen. Der erforderliche Si-Gehalt wird durch späteren Zusatz von Ferrosilicium erreicht. Als Kohlungsmittel eignet sich am besten aschenarmes Kokspulver. Es wurde ein C-Gehalt von 3—3,2% erreicht. — Die Berechnung der Herstellungskosten zeigt, daß das Verf. dort rationell ist u. wegen

der guten Qualität des erschmolzenen Roheisens Vorteile bietet, wo elektr. Energie u. Schrott billig, die Rohstoffzufuhr jedoch entsprechend teuer ist. (Gießereiztg. 22. 213—18. Berlin.) LÜDER.

Axel Hultgren, P. Oberhoffer, K. Daeves und F. Rapatz, Nachprüfung der Löslichkeitslinie für Kohlenstoff in Chrom- und Wolframstählen. Es findet ein Meinungsaustausch statt zwischen dem ersten Vf. u. den drei letztgenannten über die Löslichkeitsverhältnisse des C in Cr- u. W-Stählen. HULTGREN führt eine Reihe von Verss. an u. beschreibt einige Strukturelemente, so die Carbide des W. Der Arbeit sind Schlibfbilder u. Diagramme beigelegt. (Stahl u. Eisen 45. 583—87.) LÜDER.

Delbart, Beitrag zur Kenntnis der kaltgewalzten Stähle. Vf. untersucht den Einfluß kurzen Glühens bei verschiedenen Temp. auf Zugfestigkeit, Dehnung u. Korrosionsbeständigkeit von untereutektoiden Stählen, die vorher wiederholter Kaltbearbeitung u. Warmbehandlung unterworfen worden waren. Glühen bei 650—700° bewirkt plötzliche Abnahme der Festigkeit, Zunahme der Dehnung, Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen verd. H₂SO₄, aber maximalen Angriff durch 20%ig. Oleum. Mikrophotogramme zeigen, daß Sorbit erst oberhalb 850° erscheint. Bei Stählen, die vorher die krit. Deformation erfahren haben, müssen Glühtemp. zwischen 650—850°, die zu Kornvergrößerung u. Brüchigkeit führen, vermieden werden. (C. r. d. l'Aead. des sciences 180. 934—37.) KRÜGER.

R. Cazaud und R. Hugues, Beitrag zum Studium des Elektrolyteisens, Einfluß des Ausglühens auf die mechanischen und magnetischen Eigenschaften, mikrographische Studie. Vf. glühte Elektrolyt-Fe-Proben bei verschiedenen Temp. (100—1100°) aus u. stellte die Festigkeit, Dehnung u. Härte, die Remanenz u. Permeabilität, sowie die mikrograph. Struktur fest. Die Werte sind in Kurven u. Tabellen zusammengestellt, die Schlibfbilder ebenfalls beigelegt. (Rev. de Métallurgie 22. 218—22. Paris.) LÜDER.

G. Malcolm Dyson, Einige Anwendungen und Eigenschaften des Quecksilbers. Monographie. (Chem. Age 12. Beil. 33—34.) JUNG.

Auguste J. Rossi, Das Titan und seine technische Anwendung. I. u. II. Vf. gibt eine vollständige Metallurgie des Ti. Es werden im besonderen behandelt: Eigenschaften u. natürliches V., die Verarbeitung der Ti-Fe-Erze im Hochofen, die Fe-Ti-Legierungen, die Anwendung des Ti im Eisenhüttenwesen, u. zwar im Gußeisen u. im Stahl, die bei der Fabrikation von Eisenbahnschienen aus Ti-Stahl gemachten Erfahrungen, sowie verschiedene Anwendungsgebiete. Der Arbeit sind eine Reihe von Schlibfbildern, Tabellen u. Kurven beigelegt. (Rev. de Métallurgie 22. 121—38. 193—206. Paris.) LÜDER.

Rosenhain, Die Innenstruktur der Legierungen. Der Aufbau typ. Legierungen wird kurz erklärt u. gezeigt wie die verschiedenen physikal. Eigenschaften der Legierungen wie Härte, Schmelzbereich, Plastizität u. Brüchigkeit, Wärmebehandlung, elektr. Leitfähigkeit, elast. Hysteresis, magnet. Eigenschaften u. Farbe letzten Endes vom Atomaufbau der Metalle, die die Legierungen bilden, abhängen. (Metal Ind. [London] 26. 361—64.) WIKE.

C. H. Proctor, Beaufsichtigung von Messingbädern. Als gutes Bad gibt Vf. ein Bad mit folgender Zus. an: 4,4 l W., 212 g Natriumcyanid 96—98%ig., 56,6 g Natriumbisulfit, 14 g Ammoniak 26°, 89 mg gepulvertes weißes Arsenik, 295 g KOH, 113 g Kupfercyanid u. 42,5 g Zinkcyanid. Als Messinganoden können gewalzte oder gegossene benutzt werden; die Zus. hängt von der gewünschten Farbe ab. Sie können aus 80% Cu u. 20% Zn wie auch aus 66% Cu u. 34% Zn bestehen. Einige prakt. Fingerzeige werden gegeben. (Metal Ind. [London] 26. 364.) WILKE.

E. Houdremont und H. Kallen, Formänderungsgeschwindigkeit und Formänderungsfestigkeit der Metalle. Vf. geben eine einfache angenäherte Berechnung

des Formänderungswiderstandes u. der Formänderungsgeschwindigkeit von Metallen beim dynam. Schlagbiegeversuch. Die Formänderungsfestigkeit wird mit wachsender Formänderungsgeschwindigkeit größer u. Verss., die an Fe, Cu, Al u. Pb ausgeführt wurden, zeigen beim dynam. Biegevers. eine um 20–60% höhere Formänderungsfestigkeit als beim stat. Biege- oder Zerreiβvers. Bei Pb tritt dies am meisten hervor, da hier anscheinend der Einfluß der Rekrystallisation mit steigender Formänderungsgeschwindigkeit immer mehr ausgeschaltet wird. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 128–29. Krefeld.) LÜDER.

G. Welter, *Dynamische Zugelastizitätsmessung am Pendelschlagwerk*. Vf. beschreibt ein Prüfverf. zur Ermittlung der dynam. Zugelastizitätsgrenze unter sorgfältiger Trennung der rein elast. Vorgänge von den überelast. Aus den Ergebnissen der am Pendelschlagwerk ausgeführten Verss. wird gefolgert, daß die stat. der dynam. Elastizitätsgrenze gleichzusetzen ist. Im besonderen werden Reinaluminium, Messing u. Fe geprüft. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 109–14. Frankfurt a. M.) LÜDER.

R. Mouillæ, *Das Herbertsche Pendel für Härteversuche*. Vf. beschreibt das Herbertsche Pendel, das neben anderen Zwecken auch zur Messung der Härte von Stoffen benutzt werden kann. Die an einigen Metallen gemessenen Werte sind in Tabellen zusammengestellt, auch sonst sind der Arbeit eine Reihe von Bildern beigegeben. (Rev. de Métallurgie 22. 223–37. Paris.) LÜDER.

L. Guillet und J. Galibourg, *Einige Versuchsergebnisse mit dem Herbertschen Pendel*. Vf. haben mit Hilfe des Herbertschen Pendels (vgl. vorst. Ref.) die Härten von verschiedenen Stählen gemessen, die auf mannigfaltige Weise gehärtet waren. (Rev. de Métallurgie 22. 238–44. Paris.) LÜDER.

P. Nicolau, *Bemerkungen über den Gebrauch des Herbertschen Pendels*. Vf. gibt eine Gebrauchsanweisung zum Herbertschen Pendel (vgl. vorvorst. Ref.), beschreibt die Regulierung des App., die erreichbare Genauigkeit der Messungen, den Einfluß der Politur, die Versuchsdauer usw. (Rev. de Métallurgie 22. 245–50. Paris.) LÜDER.

J. Czochralski, *Dislozierte Reflexion im Dienste der Metallkunde*. Vf. beschreibt ein opt. Verf., mit dessen Hilfe die Orientierung von Metallkristalliten bestimmt werden kann. (Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 144. 131–41. Frankfurt a. M.) LÜDER.

Paul Billet und Henri Wantz, *Versuch über die Ermüdung des Metalls in den Eisenbahnradreifen*. I. u. II. Vf. stellen Verss. an über Elastizität, Festigkeit u. Ermüdungserscheinungen an Eisenbahnradern, die aus einem Stück gegossen sind im Vergleich mit solchen, die aus mehreren Teilen zusammengesetzt sind. (Rev. de Métallurgie 22. 154–69. 207–17. Paris.) LÜDER.

Chas. B. Darling, *Ein Pyrometer für den Gebrauch in Gießereien*. Vf. schlägt vor, das geschmolzene Metall als den einen Leiter eines Thermoelementes, als den zweiten einen Stab aus Achesongraphit zu benutzen. Der Tiegel, welcher das geschmolzene Metall enthält, ist etwas oberhalb des Niveaus der Schmelze mit einem seitlichen Ansatz versehen, in den ein Stab von der Zus. der Schmelze genau passend eingefügt ist. Er berührt am zweiten (gekühlten) Ende ebenfalls Graphit. Bei der Messung neigt man den Tiegel, bis die Schmelze den festen Stab berührt, so daß der Thermostrom geschlossen wird. Statt des Graphits kann auch Ni oder Fe benutzt werden, welche da, wo sie in die Schmelze tauchen, von einer Graphitscheide dicht umschlossen werden. (Journ. Scient. Instruments 2. 237.) BÖTTGER.

E. Diepschlag und H. Pannek, *Die Beziehungen von Korngrößen und Kornformen zu der Gasdurchlässigkeit von Formsanden*. Vf. haben 39 verschiedene Form-sande auf ihre Korngröße u. Gasdurchlässigkeit geprüft. Bei der Korngröße werden 4 Fraktionen unterschieden: 1. Körner über 0,2 mm Durchm., 2. Körner zwischen 0,2

u. 0,05 mm. Durchm., 3. solche zwischen 0,05 u. 0,02 mm Durchm. u. 4. kleinere. Die Verss. ergaben folgendes: Haben die drei feinsten Fraktionen eines Sandes zu mehr als 10% scharfkantige Formen, so fällt mit Zunahme an grobem Korn die Gasdurchlässigkeit, sie erreicht bei 45% Fraktion 1 das Minimum u. steigt dann wieder. Bestehen dagegen die feineren Teilchen eines Sandes aus runden Körnern, so steigt die Gasdurchlässigkeit mit Zunahme von grobem Korn. (Stahl u. Eisen 45. 649—53. Breslau.) LÜDER.

S. J. Felton, *Anlassen von Temperguß*. An einem mit Öl gefeuerten Ofen wird die Wrkg. des schnellen Erhitzens auf den Guß untersucht, um festzustellen, ob es mit dem betreffenden Ofen möglich ist, das langwierige übliche Anlassen zu umgehen. (Iron Age 115. 489—90. Ohio, Mechanics Inst. Cincinn.) WILKE.

Friedrich Politz, *Beiträge zur Kenntnis der Vorgänge bei der Schmelzschweißung von Grauguß mittels Acetylen*. Vf. untersucht zunächst die therm. Vorgänge bei der Schweißung von Grauguß u. führte eine Reihe von Probeschweißungen aus. Es werden Erwärmungs- u. Abkühlungskurven aufgestellt, die Ausnutzung der Acetylenflamme ermittelt u. die Vorteile eines schlechten Wärmeleiters als Unterlage bei kleineren Schweißungen erörtert. Die bei Kaltschweißungen eintretenden Materialveränderungen sind nicht so bedeutend wie allgemein angenommen wird, wenn man sachgemäß arbeitet. Bei Wärmeschweißungen sind nachteilige Wrkgg. ausgeschlossen. Die Zerreißfestigkeit der Schweißnaht ist höher als bei der Kaltschweißung. Dem Schweißpulver wird vorteilhaft 1,5% Fe₂O₃ zugesetzt. (Stahl u. Eisen 45. 653—58. Brandenburg a. H.) LÜDER.

Ad. Fry, *Hitzebeständige Stahl- und Eisenkörper*. (Gewerbefleiß 104. 71—77. — C. 1925. I. 2113.) JUNG.

Ulick R. Evans, *Zerfressen von Eisen und Stahl an der Wasserlinie, mit besonderer Berücksichtigung der Tätigkeit der sogenannten „Hinderer“ (inhibitors) der Zerfressung*. (Vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 43. T. 315; C. 1925. I. 439.) Der Begriff „Angriff an der Wasserlinie“ wird von Vf. in zwei Teile zerlegt: 1. Korrosion an der Luft oberhalb der Wasserlinie und 2. Korrosion, die eintritt an oder dicht unterhalb einer feststehenden Wasserlinie. Fall 1 tritt ein, wenn Eisen oder Stahl durch period. sich ändernden Wasserspiegel teils dem Einfluß des Wassers, teils dem Einfluß der Luft ausgesetzt ist. Hierbei tritt äußerst schnell Korrosion ein nur wenn der sich bildende Rost sich gleichmäßig u. fest auf die bestählten Eisenteile setzt, hindert er den Zutritt von weiterem Sauerstoff u. hemmt so die weitere Zers. — 2. In stehendem frischen oder Salze enthaltenden W. ist die Zone dicht unterhalb der Wasserlinie gewöhnlich frei von Zers., da hier durch Ansetzen einer — öfters sichtbaren — Oxydschicht das betr. Material veredelt ist; in diesem Fall werden nur tiefer liegende Stellen angegriffen u. zwar infolge eines Stromes, der fließt zwischen den luftabgeschlossenen Teilen als Anode u. den der Luft zugänglichen Teilen an der Wasserlinie. Bei Zusatz von „hindernden Chemikalien“ wie Na-Carbonat u. K-Chromat, die durch B. einer schützenden Haut die Korrosion verhindern, tritt Zers. an der Wasserlinie ein, da hier die schützende Schicht relativ wenig widerstandsfähig ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 44. T. 163 bis 169.) GOTTFRIED.

E. Maaß und W. Wiederholt, *Korrosionserscheinungen am Aluminium*. Vf. haben Bleche aus reinem Al (es enthält 0,60% Fe, 0,54% Si u. 0,04% Mg) der Einw. verschiedener Elektrolyte ausgesetzt, zunächst den Säuren: 0,35-n. H₂SO₄, 0,1-n. HCl, 0,1-n. HNO₃, 0,1 H₂SO₄, n. CH₃COOH, n. (COOH)₂ u. n. Weinsäure. Nach einigen Wochen wurde der Gewichtsverlust festgestellt, HCl u. H₂SO₄ hatten am stärksten, Weinsäure am schwächsten angegriffen. Die Alkalien 0,01-n. KOH, 0,01-n. NaOH, gesätt. Ca(OH)₂- u. Ba(OH)₂-Lsg. griffen anfangs viel stärker an als die Säuren; der Angriff ließ jedoch nach, sobald sich das Blech mit einer schützen-

den Haut überzogen hatte. Die [H'] ist jedenfalls weniger maßgebend für die Größe des Angriffs als die vorhandenen Kationen, K' greift am stärksten an. — Ferner wurden die Angriffe verschiedener Salzlsgg. studiert, NaCl, Na₂CO₃, NaNO₃, Na₂SO₄, NaHCO₃, NaC₂H₃O₂, NH₄Cl, (NH₄)₂CO₃, NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, NH₄HCO₃, CaCl₂, CaCO₃, Ca(NO₃)₂, CaSO₄, MgCl₂, MgCO₃, MgSO₄. Von den Anionen wirkt Cl' am stärksten, weniger SO₄' u. NO₃', in kohlensauren Lsgg. die Ggw. der Kationen K u. Na. — Durch geringe elektr. Ströme wurde bei anod. Polarisation das Al punktförmig angegriffen, an der Kathode traten Zersetzungserscheinungen auf, die dem Angriff der Basen entsprechen. (Ztschr. f. Metallkunde 17. 115—21. Berlin.)

LÜDER.

Frank N. Speller, *Überzugsschutz als ein Faktor bei der Korrosion*. Eisen vermag sich selbst gegen die korrodierenden Eigenschaften von Fl. in gewissem Maße zu schützen, als auf den benetzten Flächen Überzüge aus Hydroxyden entstehen, welche weiteren Angriff verhindern. Vorbedingung ist ein gewisser Gehalt an ausfallenden Alkalien oder Silicaten. (Trans. Amer. Electr. Soc. 46. 13 Seiten. Sep. New York.)

GRIMME.

X. Farben; Färberei; Druckerei.

Paul Weyrich, *Die Notwendigkeit der Berücksichtigung des Dispersitätsgrades eines Farbstoffes beim Färben*. Als Ergänzung zu den Ausführungen von MASCHECK (MELLIANDS Textilber. 5. 664; C. 1924. II. 2701) wird darauf hingewiesen, daß auch das bei Verwendung alter Farbbäder beobachtete Auftreten abweichender Färbungen außer auf Verunreinigungen auch auf verschiedenem Dispersitätsgrad der Farbstoffmoleküle beruhen kann. Farbstoffe verschiedener Dispersitätsgrade machen besonders bei Kunstseide Schwierigkeiten. Zahlen über den relativen Dispersitätsgrad der Farbstoffe würden erhebliche Vereinfachung mit sich bringen. (MELLIANDS Textilber. 6. 98—99.)

SÜVERN.

Fritz Junge, *Winke zur Bewertung und Beurteilung von Wasch-, Netz- und Bäummitteln*. Die für die Praxis wichtigsten Merkmale werden besprochen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 209—10.)

SÜVERN.

B. Dorias, *Welche optischen Erscheinungen erschweren das Färben nach gegebenem Muster?* Angaben über Art des Musters, Veränderlichkeit des Tageslichts, Lage u. Entfernung des Musters vom Auge, Glanz, Nachschein intensiver Farbewirkung auf das Auge, künstliche Beleuchtung. Die Anwendung des Farbenvergleichers Textilsidor wird beschrieben. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 207 bis 208.)

SÜVERN.

Siegfried Kosche, *Fehlerquellen in Baumwollbleicherei und Färberei*. Hinweise für das zweckmäßige Bleichen mit Hypochloriten, das Bäumen u. Blauen, für das Färben mit Küpen-, bas., S- u. Oxydationsfarbstoffen. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 235—37.)

SÜVERN.

Peter Fischer, *Das Abziehen der Farben*. Besprechung der verwendeten bekannten alkal., Oxydations- u. Reduktionsmittel. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 166—67.)

SÜVERN.

Wilhelm Ostwald, *Das Färben von Textilstoffen*. Betrachtungen über die Best. von Farben u. Farbenfreude. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 205—6.)

SÜVERN.

Fritz Junge, *Appreturmaschinen*. Beschreibung von Wasch-, Krapp- u. Brenmmaschinen, Schleudern, Trockenapp., Bürst-, Klopf-, Rauh-, Scher-, Schmirgel-, Appretur- u. Appreturbrechmaschinen, Pressen, Mangeln u. Kalandern. (Ztschr. f. ges. Textilind. 28. 165—66. 181—83.)

SÜVERN.

Augustin Garet, *Krappextrakt Pernod; seine Herstellung*. Der Extrakt wurde zunächst nur durch Ausziehen mit h. W., dann durch Füllen der h. Auszüge mit Ca(OH)₂ u. Zersetzen des Nd. mittels HCl u. schließlich durch Ausziehen mittels

Al₂(SO₄)₃ hergestellt. Angaben über Aufarbeitung der Nebenprodd. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 91. 31—37.) SÜVERN.

Albert Scheurer, *Beobachtungen über die Herstellung und die farberischen Eigenschaften des Krappextraktes Pernod*. Vergleiche zwischen dem Pernodschen Extrakt u. anderen Extrakten, die im Handel Wichtigkeit hatten. (Bull. Soc. ind. Mulhouse 91. 37—42.) SÜVERN.

E. Klumpp, *Ein Beitrag zur Kenntnis des Zinkgelbs*. (Vgl. VANINO u. ZIEGLER Chem.-Ztg. 49. 266; C. 1925. I. 2259.) Die Zus. des Zinkgelbs schwankt erheblich. Vf. stellte in Proben Konstitutionsw. u. SO₂ fest. Die mitgeteilte Formel für Zinkgelb muß daher wohl aufgegeben werden. Vf. macht auf einen Schreibfehler in der Formel aufmerksam. (Chem.-Ztg. 49. 355. Rheinbrohl.) JUNG.

J. A. v. Deurs und P. E. Raaschou, *Über Konsistenz von Aufschlämmungen, insbesondere von Malerfarben*. Bei Aufschlämmungen sind 3 Gebiete zu unterscheiden: 1. Fl. mit wenig festen Partikeln; Eigenschaft einer Fl.; die Fluidität (1/Viscosität) sinkt mit steigendem Gehalt nach einer Geraden. 2. So viele Partikel, daß sie sich berühren, ohne die gegenseitige Bewegung zu verhindern; Eigenschaften teils einer Fl., teils eines festen Stoffes. Die Fluidität sinkt nicht mehr nach einer einfachen Kurve. Es muß außer der Fluidität die Friktion bestimmt werden. 3. Die Partikel liegen fest aneinander, eine innere Bewegung ist unmöglich; Eigenschaft eines festen Stoffes, Fluidität ist Null. — Zur Berechnung der Viscosität braucht man D., das man experimentell bestimmen oder berechnen kann. Wird D. einer Aufschlämmung der konz. K mit ρ bezeichnet, die des Pigments mit ρ_{Pigment} u. des Öles mit $\rho_{\text{Öl}}$, so ist:
$$\frac{K}{\rho_{\text{Pigment}}} + \frac{100 - K}{\rho_{\text{Öl}}} = \frac{100}{\rho}$$
 Die

Best. der Viscosität geschieht in einem *Capillarviscosimeter* (Abbildung im Original). Es befindet sich in einem Thermostaten u. ist mit einer Vakuumflasche mit Manometer verbunden. Man mißt die Zeit, in der die Aufschlämmung bei bestimmtem Druck u. Temp. von einer Marke zur anderen aufgesaugt wird. Vf. leitet rechner. die Eichung des Viscosimeters ab. Das „Vakuumviscosimeter“ ermöglicht die direkte Best. der Viscosität in abs. Maß (RAASCHOU, 5. internationale Konferenz für reine u. angewandte Chemie, Kopenhagen 1924). Ein Bericht erscheint später. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 382—86. Kopenhagen, Techn. Hochsch.) JUNG.

Oskar Prager, *Farbenabbeizmittel*. Kennzeichnung der alk. Abbeizmittel u. solcher, die aus flüchtigen Lösungsmm. bestehen. An einer Reihe von Rezepten wird die Anwendung erläutert. (Seifensieder-Ztg. 52. 311. 334—35.) HELLER.

H. Bing, *Eigenschaften und Nachteile des Steinkohlenteers als Anstrichmaterial*. Verschiedene Anwendungsweisen des Teers u. Herst. von Teeranstrichen werden besprochen. (Farbe u. Lack 1925. 189—90.) SÜVERN.

Laurenz Bock, *Adsorptionsfarben*. Adsorptionsvorgänge bei der Herst. von Erdfarben werden besprochen. (Farbe u. Lack 1925. 184—85.) SÜVERN.

J. I. M. Jones und W. Kilby, *Die Identifizierung von Küpenfarbstoffen auf Baumwolle*. Tabellen mit Farbrkk. (Journ. Soc. Dyers Colourists 41. 127—36.) SÜ.

F. L. English und W. S. Calcott, *Die Analyse synthetischen Indigos mittels Titanochlorids*. Als bestes Verf. ergab sich das folgende: 1 g trockene zerriebene Substanz wird im verschlossenen Wägglas mit 15 ccm konz. H₂SO₄ 1 Stde. auf 60—65° erwärmt, nach Abkühlen auf Zimmertemp. in 400 ccm W. gegossen u. auf 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm davon mit 20 g kristallisiertem Na-Tartrat versetzen, mit CO₂-Entwickler verbinden, 3—5 Min. kochen, schnell CO₂ durchleiten u. h. mit $\frac{1}{30}$ -n. TiCl₃-Lsg. bis zum letzten deutlichen Farbumschlag (Grün zu Gelb) titrieren. Die Red. geht bis zu Oxydiindol. *Indirubin* verhält sich wie Indigo. Es wurde auch eine direkte Methode ohne vorhergehende Sulfonierung versucht, die aber noch

nicht bis zu dem wünschenswerten Genauigkeitsgrade ausgearbeitet werden konnte. (Ind. and Engin. Chem. 17. 300—3. Wilmington [Del.], E. I. DU PONT DE NE-MOURS & Co.) SPIEGEL.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh. (Erfinder: **Carl Immerheiser**, Ludwigshafen a. Rh., und **Carl Neubauer**, Mannheim), *Verfahren zum Durchfärben von Kork*, dad. gek., daß man Lsgg. von Farbstoffen in organ. Lösungsmitteln, mit Ausnahme von A., verwendet. — Man löst z. B. *Typophorbraun FR* in Xylol u. färbt mit dieser Lsg. rohe oder vorgedämpfte *Korkstücke* oder *Abfälle* bei gewöhnlicher oder erhöhter Temp. bis zur vollkommenen Durchfärbung des Korkes. Durch die Anwendung organ. Lösungsmitt. wird das Quellen des Korkes vermieden u. das Eindringen der Farblsg. ermöglicht. (D. R. P. 411173 Kl. 38b vom 11/1. 1923, ausg. 26/3. 1925.) SCHOTTLÄNDER.

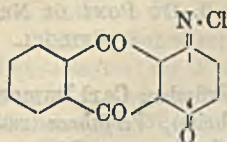
G. A. Fröhlich's Sohn, Weberei-, Samt- und Druckfabrik-Aktiengesellschaft, Warnsdorf, Tschechoslowakei, *Herstellung von farbigem oder buntgemustertem Samt*. Die Rohware wird, bevor sie der in der Samtherst. bekannten Verarbeitung durch Ausschneiden der Polketten, Waschen, Bürsten, Sengen usw. unterworfen wird, zunächst gefärbt oder bedruckt; durch dieses Verf. erzielt man eine erhebliche Zeitersparnis, auch sind die erhaltenen Muster schöner. (Oe. P. 99424 vom 22/2. 1924, ausg. 10/3. 1925. Tschechoslowak. Prior. 3/3. 1923.) FRANZ.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Leverkusen b. Köln a. Rh. (Erfinder: **Paul Rabe**, Leverkusen, und **Wilhelm Schepss**, Wiesdorf). *Farben von Acidylcellulosen und ihren Umwandlungsprodukten*. (D. R. P. 412819 Kl. 8m vom 29/5. 1923, ausg. 27/4. 1925. — C. 1924. II. 2789.) FRANZ.

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Erzeugung von Mischfärbungen aus Azofarbstoffen und Küpenfarbstoffen auf der Faser*. Man imprägniert oder bedruckt die Faser mit der Lsg. eines 2,3-Oxynaphthoesäurearylides, eines Diacyacetylderiv. eines aromat. Diamins oder eines Monoacylacetyl-deriv. eines aromat. Amins, u. entwickelt dann mit einer Diazolsg., der ein wasserlösliches Estersalz der Leukoverb. eines Küpenfarbstoffes zugesetzt ist u. oxydiert mit einem sauren Oxydationsmittel; das wasserlösliche Estersalz der Leukoverb. des Küpenfarbstoffes kann man auch der Lsg. der Oxynaphthoesäurearylide zusetzen. Man bedruckt z. B. das mit 2,3-Oxynaphthoesäure-m-nitranilid getränkte Gewebe mit einer Mischung von diazotiertem 4-Nitro-2-anisidin u. dem Sulfat des Leukoindigos u. entwickelt dann mit einer angesäuerten Lsg. von Eisennitrat, oder man färbt das mit Diacetoacetyl-o-tolidin getränkte Baumwollgewebe mit einem Gemisch von diazotiertem 2,5-Dichloranilin u. dem Schwefelsäureester des Leukoindigos u. entwickelt mit saurer Eisennitratlsg. (E. P. 228514 vom 9/1. 1925, Auszug veröff. 1/4. 1925. Prior. 1/2. 1924. Zus. zu E. P. 228510; C. 1925. I. 2658.) FRANZ.

Eduard Kopetschni, Graz, *Darstellung von Chinoniminen der Anthrachinonreihe*, dad. gek., daß man auf 1-Nitrosoanthrachinon oder dessen 4-Halogensubstitutionsprodd. hochprozentige H₂SO₄ einwirken läßt. — Z. B. wird 1-Nitrosoanthrachinon, hellgelbe Krystalle, F. ca. 243° unter Zers., nahezu unl. in A., Aceton, Eg., Bzl. u. Pyridin, wl. in sd. Xylol mit schwach gelber, ll. in h. Nitrobenzol mit grünlich-gelber Farbe, aus letzterem bei Temp. unterhalb 150° krystallisierbar, bei der Oxydation mit CrO₃ u. Eg. in 1-Nitroanthrachinon, durch Red. in 1-Aminoanthrachinon übergehend, in konz. H₂SO₄ suspendiert auf 100° erwärmt, wobei es sehr bald mit braunroter Farbe gel. wird. Beim Eingießen in W. fällt das Anthrachinon-1,4-chinonimin als braunroter Nd. aus. In Chlf., Aceton u. Toluol sll., in A. etwas schwerer l. mit braunroter Farbe; geht bei der Red. mit Na₂S, NaHS oder Na₂S₂O₄

unter B. eines kornblumenblau gefärbten Zwischenprod. in das blauviolette Na-Salz des 1-Oxy-4-aminoanthrachinons über. — Analog erhält man aus dem 1-Nitroso-4-chloranthrachinon zunächst das in seinen Eigenschaften dem Anthrachinonchinonimin ganz ähnliche Anthrachinon-1,4-chinonmonochlorimin nebensteh. Zus., das bei längerer Einw. der H₂SO₄ unter Abspaltung von HCl schließlich in das Anthrachinon-1,4-chinonimin übergeht. Die sehr reaktionsfähigen Anthrachinonchinonimine sind wichtige Zwischenprodd. der Farbenindustrie. (D. R. P. 411531 Kl. 12q vom 31/1. 1923, ausg. 30/3. 1925.)



SCHOTTLÄNDER.

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, übert. von: Hermann Staudinger, Zürich, Richard Tohler, Robert Stocker, Armin Bucher und Jakob Müller, Basel, Schweiz, Indigoide Farbstoffe. (Can. P. 240301 vom 21/11. 1923, ausg. 20/5. 1924. — C. 1923. II. 1254.)

FRANZ.

Société Chimique de la Grande Paroisse, Paris, Herstellung von grünen Schwefelfarbstoffen. (D. R. P. 412768 Kl. 22d vom 3/5. 1923, ausg. 27/4. 1925. F. Prior. 22/6. 1922. — C. 1923. IV. 772.)

FRANZ.

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning (Erfinder: Rudolf Müller von Berneck, Moritz Eckardt III und C. Erich Müller), Höchst a. M., Erzeugung von Schrift- und sonstigen Zeichen mit Hilfe des elektrischen Stromes, dad. gek., daß man auf mit Salzen organ. Amine getränkten Materialien durch Wechselstrom Abscheidung von Anilinschwarz herbeiführt. (D. R. P. 412119 Kl. 15k vom 19/6. 1921, ausg. 11/4. 1925.)

OELKER.

August Krämer, Allenstein, Herstellung eines Anstrichmittels mit Hilfe von Petroleum, 1. dad. gek., daß dieses mit Bzn., Bzl., Kienöl u. etwas äther. Ölen oder Stoffen ähnlicher Eigenschaften gemischt wird. — 2. dad. gek., daß die einzelnen Stoffe vor ihrer Vermischung auf 45–50° erwärmt werden. — 3. dad. gek., daß 67% Petroleum, 17% Bzn., 12% Kienöl, 3% Bzl., 0,53% C₂HCl₃, 0,24% C₆H₄Cl₂, 0,23% Filteröl (äth. Öl) vermengt werden. (D. R. P. 412938 Kl. 22g vom 3/11. 1923, ausg. 28/4. 1925.)

KAUSCH.

Hans Lange, Svendberg, Anstrichfarben. Man versetzt eine Lsg. von Zucker oder ähnlichen Stoffen in W. mit einer Lsg. von Asphalt, Balata, Guttapercha in Bzn., kocht, entfernt den Schaum u. vermischt mit Farbstoffen, Graphit. (Dän. P. 33864 vom 14/3. 1924, ausg. 10/11. 1924.)

FRANZ.

Sandusky Cement Company, Cleveland, Ohio, übert. von: Spencer B. Newberry und Andrew W. Newberry, Cleveland, Zementfarbe, bestehend aus Portlandzement u. weniger als 50% eines in W. l. Al-Salzes (Alkalialuminat). (A. P. 1534240 vom 29/5. 1922, ausg. 21/4. 1925.)

KAUSCH.

T. W. Cappon und H. S. Mackaye, New York, Entfernen von Tintenflecken usw. aus Geweben und Papier. (E. P. 229744 vom 23/11. 1923, ausg. 26/3. 1925. — C. 1924. I. 603.)

KAUSCH.

Eugene A. Marshall, Richmond, und William J. Burke, San Rafael, Californien, Entfernung von Lacken und Anstrichen. Man stellt eine h. dicke Fl. aus Ätzalkalilsg. u. Portlandzement her u. bringt diese h. auf die zu behandelnde Fläche auf, läßt sie darauf erkalten u. entfernt schließlich Alles mit h. W. (A. P. 1533326 vom 15/8. 1921, ausg. 14/4. 1925.)

KAUSCH.

XII. Kautschuk; Guttapercha; Balata.

W. Bobiloff, Beobachtungen an Milchsaftegefäßen in lebendem Zustande. U. Mk. war das Ausfließen von Milchsafte direkt zu beobachten. Von Carica papaya wurden Milchsaftegefäße isoliert u. auf Agar gezüchtet; bei diesen war das Ausfließen von Latex ohne Mitwrgk. der umliegenden Zellen zu beobachten. Das Aufhören des

Ausflusses geschieht entweder durch Verstopfung oder durch Kontraktion der Wundöffnung. Es wurde bewiesen, daß auch in unversehrten Milchsaftegefäßen Latexbewegung vorkommt; Plasmabewegung wurde nie mit Sicherheit angezeigt. — Die Unterss. führten zu dem Schlusse, daß die Milchsaftegefäße vornehmlich zur Aufbewahrung der Abscheidungsstoffe dienen u. gegenüber den umliegenden Zellen sehr selbständig sind. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 9. 313—42. 343—44. Buitenzorg.)

GROSZFELD.

A. Dubosc, *Die Fabrikation von synthetischem Kautschuk und die höheren Alkohole*. Die Synthese des Kautschuks ist, neben der Methode von HOFFMANN u. COUTELLE aus Kohlederivv., auch von englischen Chemikern (Tilden, Ramsay, Matthews, Perkin) durch Anwendung von *i*-Amylalkohol u. Butylalkohol erreicht. Letztere Alkohole werden durch den Gärungsprozeß von FERNBACH aus Stärke dargestellt. Die wirtschaftliche Seite des Problems ist aber noch ungeklärt. Die Mengenverhältnisse, in denen die beiden Alkohole im Fuselöl vorkommen, variieren je nach dem Ausgangsmaterial. Einzelheiten im Original. Es werden weiter die physikalischen Konstanten, wie D., Kp., Löslichkeit in Wasser sowie Darst. u. B. von Alkoholaten mit Schwermetallechloriden angegeben von *n*-Butylalkohol, *i*-Butylalkohol u. den acht isomeren Amylalkoholen. (Caoutchouc et Guttapercha 21. 12419—12422. 1924.)

EVERS.

G. Stafford Whitby, *Die Acidität von Rohgummi*. Wie Benzoesäure oder Essigsäure vermögen auch schwächere Säuren wie Stearinsäure, Ölsäure u. Heveasäure die Viscosität von Bzl.-Kautschuklsgg. herabzusetzen. Der Einfluß der acetonlöslichen Säuren auf die physikal. Eigenschaften der Vulkanisate ist nur gering. Von Einfluß ist nur die Ggw. der Säuren bei gleichzeitiger Ggw. anorgan. u. organ. Beschleuniger bei der Vulkanisation. Durch die B. von Salzen wird eine Erhöhung der Festigkeit u. Dehnbarkeit der Vulkanisate erreicht. (India Rubber Journ. 68. 617—23. 735—38. 1924.)

EVERS.

H. C. Young, *Kautschuk-Mischwalzen-Phänomene*. Eine vergleichende Darst. des Energieumlaufs bei Maschinen wie Dampfturbinen, Umformeraggregaten, Transformatoren u. Kautschuk Mischwalzen. (India Rubber Journ. 69. 609—16.)

EVERS.

O. de Vries und **R. Riebl**, *Einige weitere Ergebnisse aus der Kautschukbereitung-Rundfrage*. Auf die Klebrigkeit von Crêpe waren der Gehalt des Latex bei der Koagulation, Erwärmen, Trocknen u. Walzen ohne erkennbaren Einfluß. Die Eigenschaft fand sich aber bei dünnem Crêpe häufiger als bei dickerem. — Gelbe Farbe von Crêpe wird hauptsächlich durch gelben Latex bedingt u. nimmt beim Erwärmen der Trockenhaute noch deutlich zu; weißen Crêpe erhält man nur bei k. Trocknen. Verdünnungsgrad des Latex, sowie Höhe des Zusatzes von NaHSO₃ sind ohne Einfluß. Im Aussehen erscheint dünner Crêpe weißer als dicker. (Archief Rubberecultuur Nederland-Indie 8. 851—57. 858—60. 1924. Buitenzorg.)

GROSZFELD.

F. Kirchhof und **A. Wagner**, *Über den Einfluß anorganischer und organischer Vulkanisationsbeschleuniger auf die Eigentemperatur von Gummimischungen während der Vulkanisation*. Auf Grund der angestellten Verss. über die reaktionstherm. oder beschleunigende Wrkg. der wichtigsten Vulkanisationsbeschleuniger (PbO, PbO₂, Pb₃O₄, ZnO, Sb₂S₃, MgO, CaO, Na₂O₂ u. a.) gelangen Vff. zu folgenden Schlüssen: Es besteht im allgemeinen ein deutlicher Zusammenhang zwischen therm. Wrkg. u. dabei erzieltm Vulkanisationskoeffizienten der Mischungen, u. zwar kann behauptet werden, daß in erster Linie Proportionalität zwischen beiden besteht. Bei PbO ist die therm. Wrkg. ziemlich gut aus der stark exotherm verlaufenden Umwandlung des PbO in PbS zu erklären. Ebenso dürfte dies bei anderen leicht mit S reagierenden Stoffen (wie Na₂O₂, PbO₂, Pb₃O₄ u. a.) der Fall sein. Bei den Alkalien, sowie bei CaO u. MgO kommt bereits die stark bas. Natur dieser Stoffe auf die mittelbare oder

unmittelbare Aktivierung des reaktionsträgen S₈-Moleküls in betracht. ZnO, das am schwächsten wirkt, wenigstens wenn künstliche organ. Beschleuniger fehlen, zeigt auch nur geringe Beschleunigung. Die beschleunigende Wrkg. aller untersuchten Oxyde ist stark vom Harzgehalte des verwendeten Rohgummis abhängig. Deshalb ist ein großer Teil der Wrkg. auf die Wechselwrkg. zwischen Kautschukharz, S u. Metalloxyd zu beziehen. Bei Mischungen mit hohen Zusätzen an ZnO u. Sb₂S₃ scheint die große aktive Oberfläche dieser Stoffe eine die Vulkanisation befördernde Wrkg. auszuüben. (Gummi-Ztg. 39. 537—40. 572—76. Wimpassing u. Steyr.) RÜHLE.

James Kirkwood, *Einige Schwierigkeiten bei der Herstellung von Kautschukwaren*. Schwierigkeiten bei der Herst. von Gegenständen aus Kautschuk treten hauptsächlich auf beim Mischen („Anbrennen“ der Mischung auf der Walze), bei der Konfektionierung u. beim Vulkanisieren. Luftblasen u. harte Stellen oder nicht genügend plastisierte Mischung liefern beim Kalandern ungleichmäßige Prodd.; ebenso nachträgliches Schrumpfen der Mischungen. Durch Behandeln mit sd. W. oder durch Legen auf h. Platten läßt sich letzter Übelstand vermeiden. Wird in Vulkanisierpfannen vulkanisiert, so kommt es vor, daß die Waren schlecht vulkanisiert sind, wegen zu niedriger Temp. infolge zu geringer Strömungsgeschwindigkeit. Vf. empfiehlt lieber nach Temp. statt nach Druck zu vulkanisieren. Werden die Waren porös, so liegt diese Erscheinung entweder an feuchtem Rohmaterial oder an Luftblasen in der Mischung. Diese entfernt man durch Eintauchen der fertig vulkanisierten Ware in ein Lösungsm. u. kurzes Anheizen in der Form unter der Presse. Bei farbigen Waren, die Ultramarin oder Okerfarben enthalten, treten häufig mißfarbige Prodd. auf. Lichteinwrkg. stellt mitunter die ursprüngliche Farbe wieder her. Gleichbleibende Qualität des *Beschleunigers* u. richtig abgestimmte Mischung ist nötig, bei p-Nitrosodimethylanilin empfiehlt es sich, die Mischungen mit diesem Beschleuniger getrennt von allen anderen zu halten (Anfärben). Beim Vulkanisieren mit direktem Dampf soll man die Waren so mit einem Tuch bedecken, daß der Dampf ungehindert an die Waren herankommen kann, Wassertropfen aber mit Sicherheit aufgefangen werden. Schließlich gibt Vf. Winke für Herst. u. Verwendung von Kautschukfußbodenbelag. (India Rubber Journ. 69. 535—39.) EVERS.

J. Schilthuis, *Über das Imprägnieren von Baumwollgarnen und Geweben mit Kautschukmilch (Rubberlatex)*. Verss. zur Ausfindigmachung der besten Methode, um Garne u. Gewebe aus Baumwolle mit Latex zu imprägnieren, haben ergeben, daß ungebleichte Gewebe ungleichmäßig befeuchtet werden. Durch Behandeln mit verd. Alkali im Autoklaven bei 125° („BEUCHEN“) wird die wachsartige Kutikula der Baumwollfaser entfernt, u. die so präparierten Gewebe nehmen Latex bedeutend besser auf.

Aus Latex wird von den vorbehandelten Geweben mehr Kautschuk aufgenommen als aus Kautschuklsgg. Das liegt an dem höheren Kautschukgehalt u. der geringeren Viscosität des Latex. Die Aufnahme von Kautschuk wird gemessen durch die Zunahme des scheinbaren D. u. durch Gewichtszunahme der Proben. Die mechan. Eigenschaften, Reißfestigkeit u. Dehnung, der Gewebe ändern sich durch die Kautschukaufnahme sehr wenig. Die mit Kautschuk imprägnierten Gewebe reißen beim Zerreißverss. über die ganze Länge, während bei den unbehandelten Geweben die Fasern einzeln brechen. Die Durchlässigkeit für W. ist bei den imprägnierten Geweben erheblich vermindert. Schließlich wurde festgestellt, daß die Haftung von imprägnierten Geweben an vulkanisiertem Kautschuk bedeutend besser ist als die Haftfestigkeit des Vulkanisats an unbehandelten Geweben. (Gummi-Ztg. 39. 958—960. Delft, Reichsfaserforschungsinstit.) EVERS.

J. M. Bierer und **C. C. Davis**, *Ein praktischer Kautschukprüfer zur Oxydation unter Druck*. Die Verss. der Vff. ergaben, daß vulkanisierter Kautschuk beim Be-

handeln mit trockenem O₂ bei einem Druck von ca. 300 Pfund je Quadratzoll u. einer Temp. von 50—60° in 16—24 Stdn. die gleichen Veränderungen erleidet wie beim Lagern unter n. Verhältnissen in mehreren Jahren. Die Oxydationsprodd. sind in beiden Fällen die gleichen, wie sich durch Extraktion mit Aceton nachweisen ließ. In Ggw. von W. war die Druckoxydation bedeutend geringer, wie sich ja auch Kautschuk in W. besser hält als an trockner Luft. Ähnlich verhalten sich Antioxydationsmittel. H₂SO₄, Mn- u. Cu-Verbb. erhöhen die Oxydation in beiden Fällen gewaltig. Ein prakt. App. zur Ausführung der Best. ist ausführlich beschrieben. Er besteht aus einer Art Calorimeterbombe, welche in geeignetem Ofen auf die gewünschte Temp. erhitzt werden kann. (Ind. and Engin. Chem. 16. 711—17. 1924. Boston [Mass.]) GRIMME.

The Goodyear Tire & Rubber Company, Akron, Ohio, V. St. A., Vulkanisieren von Kautschukgemischen. (D. R. P. 412259 Kl. 39b vom 30/9. 1920, ausg. 17/4. 1925. A. Prior. 10/11. 1919. — C. 1921. II. 133.) FRANZ.

Skandinaviska Gummiaktiebolaget, Viskafors, Schweden, Herstellung von geprägten Formen aus vulkanisiertem Gummi. Auf eine unvulkanisierte Platte aus Hartkautschukmasse wird ein Textilmodell aufgepreßt, der Hartkautschuk vulkanisiert u. das Textilmodell durch Erhitzen, Carbonisieren, Behandeln mit einer Säure usw. zerstört u. von der Hartkautschukform entfernt; die so erhaltene Form eignet sich besonders zur Herst. von Decken, Teppichen aus Weichkautschukmassen. (Oe. P. 99311 vom 8/11. 1923, ausg. 25/2. 1925. Schwed. Prior. 29/11. 1922.) FRANZ.

Heinrich H. Warmund, Berlin-Charlottenburg, Masse zum selbsttätigen Verschließen von Kautschukluftreifen und zum Konservieren von Kautschukgegenständen. Man vermischt Sulfitcelluloseablage von 30—40° Bé mit Gummi arabicum oder einem ähnlichen Stoff u. Talkum. (N. P. 39303 vom 22/8. 1922, ausg. 14/7. 1924. D. Prior. 22/8. 1921.) FRANZ.

XIII. Ätherische Öle; Riechstoffe.

Emil von Skramlik, Die physiologische Charakteristik von riechenden Stoffen. Bei dem Vers., als reine Riechstoffe die abzusondern, die nur auf den Olfaktorius wirken, ist besonders erscherwend, daß Geruchsempfindungen mit Empfindungen aus benachbarten Sinnesgebieten zu einer Einheit verschmelzen, die sich phys. nicht in ihre Bestandteile zerlegen läßt. Die Begleitempfindungen sind nur da, wo sie stark hervortreten, leicht nachzuweisen, z. B. bei Eg. u. Menthol die Stichschmerz- u. die Kälteempfindung. Zur Feststellung reiner Geruchsempfindungen diene zunächst die sogenannte Ortsbestimmung, oder die Aufgabe anzugeben, auf welcher Seite der Nase ein riechender Stoff dargeboten wird. Die Verss. lassen wahrscheinlich erscheinen, daß dann eine reine Geruchsempfindung vorliegt, wenn eine Lokalisation nicht möglich ist.

Vf. hat, um wirklich reine Geruchskomponenten zu erhalten, aus 200 untersuchten Körpern 50 nicht lokalisierbare ausgesucht u. aus diesen wiederum 20 abgesondert, bei denen eine Einw. auf benachbarte Sinneswerkzeuge, wenn auch zunächst nicht nachweisbar, so doch sehr wahrscheinlich ist, da Unterdrückungserscheinungen auftreten können, indem nicht nur innerhalb eines Sinnesgebietes, sondern auch aus verschiedenen ein stärkerer Reiz einen schwächeren unterdrücken kann. Die Begleitempfindungen sind die süße u. saure Geschmacksempfindung, die Kälte- u. Wärmeempfindung, u. die Schmerz- speziell die Stichschmerzempfindung. Die Empfindungskomplexe, die durch einen einheitlichen Körper hervorgerufen werden, lassen sich nicht durch andere Stoffe mit Teilwrkgg. rekonstruieren; die Teilwrkgg. werden dann nicht gleichzeitig, sondern nacheinander ausgelöst. Zur Ermittlung der reinen Geruchskomponenten, welche sich unter den bevorzugten

40—50 Körpern, bei denen eine Nebenwrkg. auf benachbarte Sinne nicht bemerkbar ist, befinden müssen, hat Vf. den Erfolg der gleichzeitigen Einw. zweier u. mehrerer Geruchsreize studiert.

Zu den Verss. wurden 10 Stoffe verwandt: *Anethol*, *Benzylacetat*, *Capronsäure*, *Carvon*, *Citral*, *Jonon*, *Limonen*, *Linalool*, *Pinen*, *Skatol*. Die Mischung erfolgte in besonders konstruierten Meßgefäßen aus Glas in gasförmigem Zustande, die prinzipiellen Ergebnisse wurden graph. dargestellt. Beim Mischen zweier oder mehrerer Riechstoffe können verschiedene Mischungsbereiche festgestellt werden; innerhalb deren je nach dem Verhältnis bestimmte Geruchseffekte auftreten. Bei sukzessivem Zugeben eines Riechstoffes zu einem zweiten, herrscht zunächst der zweite vor u. unterdrückt den ersten, (Unterdrückungsbereich); sodann tritt bei weiterem Zusatz des ersten ein Mischungsverhältnis ein, bei dem zuerst der stärker vertretene, nach dem Abklingen dieses der schwächer vertretene Körper hervortritt, während beide gleichzeitig auch selbst sinnlich verändert sind (Geruchsfolge); es folgt ein Mischungsbereich, in dem weder die eine noch die andere Qualität im Vordergrund steht u. beide Komponenten streng nebeneinander bestehen u. geruchlich nach Belieben festzustellen sind (Nebeneinander). Unter bestimmten Verhältnissen ist hier die Durchflechtung aber so innig, daß eine Verschmelzung eintritt, die als neuartige Qualität empfunden wird u. nur schwer in ihre Bestandteile zerlegt werden kann. Zur Unters. von Gemischen von 4 Riechstoffen wurden nur Fll. verwandt: außer einigen der schon angeführten *Carvacrol*, *Eugenol*, *Geraniol*, *Terpineol* u. *Zimtalkohol*. Nach den Unterss. des Vf. charakterisieren sich die riechenden Stoffe physiolog. dadurch, daß die Mehrzahl nicht reine Geruchsempfindungen hervorrufen, sondern einen Empfindungskomplex aus verschiedenen Sinnesgebieten, die zu einer Einheit verschmelzen. Jeder reine Riechstoff erzeugt eine eigene Geruchsqualität, die als Komponente dieses Sinneswerkzeugs zu betrachten ist. Die Zahl dieser Komponenten ist mindestens 50. Durch wechselnde Beteiligung anderer Sinne, sowie verschiedenartigste Abstufung der Intensität kann man sich schon eine sehr große Zahl der bekannten Empfindungskomplexe aus diesen 50 reinen Geruchskomponenten entstanden denken. Jede Klassifikation der Gerüche unterliegt daher völlig der Willkür u. hat wenig Wert. Die Geruchsqualitäten können eindeutig nur durch die chem. Namen der sie erzeugenden Körper verzeichnet werden. (Naturwissenschaften 12. 813—24. 1924. Freiburg i. B.)

ELLMER.

Heinrich Trillich, *Über die Bestimmung des Begriffs „Terpentinöl“*. (Vgl. MORGENSTERN, Ztschr. f. angew. Ch. 37. 644; C. 1924. II. 2090.) Prodd., die durch Hochhitze oder Hochdruck entstanden sind, dürfen nicht „Terpentinöl“ genannt werden. Kienöl als „Terpentinöl nach Muster“ anzubieten, verstößt gegen Treu u. Glauben. Vf. teilt Gegenvorschläge für die Begriffsbest. mit. (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 364—67. München.)

JUNG.

Ernest J. Parry, *Die Sandelholzöle*. Das hinsichtlich des Duftes feinste Öl ist das von Santalum album stammende ostind. Sandelholzöl, dessen Gehalt an Sesquiterpenalkoholen mindestens 90%, als *Santalol* berechnet, betragen muß. D. 0,973 bis 0,985, α_D = -14 bis -22°, n_D = 1,5054—1,5095, SZ. 0,5—5, Esterzahl = 4 bis 18, A. (als Santalol) 90—96%. Den nächsthohen Handelswert hat das aus *Fusanus spicatus* gewonnene Öl, das oft als schwer nachweisbares Verschnittmittel des ostind. Öles benutzt wird. Zus. u. Eigenschaften mehrerer anderer Sandelholzöle sind weiterhin beschrieben. (La Parfumerie moderne 18. 25—30.) HELLER.

—, *Neues Öl aus Neu-Caledonia*. Ein durch Dest. einer mit *Araucaria Cookii* nahe verwandten Art erhaltenes äth. Öl von rötlicher Farbe besaß D.¹⁵₁₅ 0,960 bis 0,9684, $[\alpha]_D$ = +6,9, n_D^{20} = 1,5131—1,5181, Esterzahl 64,5—92,15, nach Acetylierung 171,54—207,28. L. in 70%ig. A. 1:1,4—1,6. Bestandteile: ein Geraniol-ester einer noch nicht identifizierten Säure C₁₀H₁₄O₂ (F. 183—184°), ferner *Eudesmol*

(F. 79—80° [α]_{D₁₀} = +37,79), wahrscheinlich auch *Eudesmen*, 1% noch nicht identifizierter Phenole. (Perfumery Essent. Oil Record 16. 3.) HELLER.

F. B. Hofmann und Arnt Kohlrausch, *Bestimmung von Geruchsschwellen*. Beschreibung eines Riechmessers für absol. Werte, bei dem nicht von wägbaren Riechstoffmengen, sondern von einem durch den Dampfdruck definierten gesätt. Riechgasluftgemisch ausgegangen wird. (Biochem. Ztschr. 156. 287—94. Berlin, Physiol. Inst.) WOLFF.

Georges Lacoche, Frankreich, *Einverleibung von Parfums in harte Stoffe wie Marmor, Alabaster usw.* Man mischt ein Pulver mit dem äther. Öl, reibt es mit W. an u. schmiert die M. in in den harten Stoffen vorgesehene Höhlungen. (F. P. 581773 vom 24/8. 1923, ausg. 5/12. 1924.) KAUSCH.

XV. Gärungsgewerbe.

M. Glaubitz, *Salpetergärung*. Sie wird hervorgerufen durch *Bacillus megaterioides*, zu den Heubacillen gehörig, der Nitrate zu Nitriten vergärt u. lange Zeit Kochtemp. verträgt. Sie tritt in Maischeproben in Brennereien nur selten auf; geschieht es jedoch, so ist eine sehr gründliche Reinigung u. Desinfektion des Betriebes erforderlich; die Melasse selbst ist mit H₂SO₄ so weit als zulässig anzusäuern u. längere Zeit zu kochen. (Brennereiztg. 41. 145. Inst. f. Gärungsgewerbe, biolog. Lab.) RÜHLE.

Herbert William Southgate, *Die Wirkung der Gärung auf den Gehalt der Würze an wasserlöslichem Vitamin*. Es werden die Angaben von EYKMAN, HOOGENHUYZE u. DERKS (Journ. Biol. Chem. 50. 311; C. 1922. I. 1082) bestätigt, daß das wasserlösliche wachstumsfördernde Vitamin B beim Wachsen von Hefe in Bierwürze quantitativ von der Hefe aufgenommen wird. Die Hefezelle selbst bildet während ihres Wachstums kein Vitamin B, dagegen verbraucht sie etwas von dem aufgenommenen Vitamin. Die Tatsache, daß im Bier nur ein Bruchteil des im Malz vorhandenen Vitamins wiedergefunden wird, wird so in der Hauptsache erklärt. (Biochemical Journ. 18. 1248—51. 1924. Sheffield, Univ.) HESSE.

E. R. Moritz, *Über die Bedeutung der Infektion vor dem Würzekochen*. Würzereste in Leitungen usw. sind ein besonders günstiger, leicht assimilierbarer Nährboden für Bakterien, die nach dem Kochen in die Würze oder in das Bier gelangen. Ihre Schädlichkeit wird auch durch das Kochen der Würze nicht herabgemindert. (Journ. Inst. of Brewing 31. 139; Wechschr. f. Brauerei 42. 89—90.) HESSE.

Heinrich Lüers und Geza Opekar, *Über die Stoffwechselprodukte der Hefegärung in Abhängigkeit von Rasse und Lagerung*. Untersucht wurde bei konstant zusammengesetzter Nährlg. der Einfluß der Hefenrasse auf B. der höheren Alkohole, Säuren u. Ester; gleichzeitig wurden Vermehrung der Hefe, Vergärungsgrad usw. beobachtet. Durch Unters. der Gäransätze zu verschiedenen Zeiten wurde der Einfluß der Lagerung untersucht. — Zur Best. der flüchtigen Säuren u. Ester wurde die Methode von WINDISCH, REIMERS u. HIRSCHBRUCH (Wechschr. f. Brauerei 32. 1; C. 1915. I. 513) etwas abgeändert; man dampft eine (nach Abkühlen auf 0° gewogene u. dann von CO₂ befreite) Bierprobe bei 50—70 mm zur Sirupdicke ein; das Destillat fängt man in zwei Vorlagen auf, deren zweite 30 ccn auf —10 bis —12° gekühlten A. enthält, titriert in den vereinigten Destillaten mit $\frac{1}{100}$ -n. NaOH u. Phenolphthalein, verseift mit überschüssiger Lauge u. titriert mit Säure zurück. — Die Best. der höheren Alkohole erfolgte nach einer Verbesserung der Methode von FELLEBERG (Schweiz. Mitt. a. d. Gebiet d. Lebensmittelunters. 1. 311 [1910]) durch colorimetr. Vergleich der beim Versetzen der Lsg. mit Salicylaldehyd u. konz. H₂SO₄ erhaltenen roten Färbung mit Standardlsgg. — Es wurde gefunden, daß die untersuchten 12 Heferassen, unter denen wilde Hefen, ober- u. untergärrige Bierhefen

u. verschiedene Weinhefen waren, erhebliche Unterschiede zeigten. Die B. von Alkoholen (berechnet als *Amylalkohol*) schwankte zwischen 4—19 mg je 100 ccm; ihre Entstehung fällt hauptsächlich in die erste Gärperiode u. wird durch ungünstige Lebensbedingungen gefördert; bei der Nachgärung vermehrt sich ihre Menge um 3—5 mg, u. zwar um so stärker, je stärker die Nachgärung ist. — Die während der Hauptgärung entstandenen flüchtigen Ester entsprechen einer VZ. von 2,3 bis 9,9 ccm $\frac{1}{100}$ -n. NaOH in 100 ccm Bier. Am meisten Ester bildet die (wilde) Hefe *Willia*, dann folgen die Weinhefen u. schließlich die Kulturhefen. Während der Lagerung nimmt der Estergehalt um 50—300% zu, u. zwar dort am meisten, wo nach der Hauptgärung am wenigsten vorhanden war. Die Bierester scheinen aus 2 Arten zu bestehen: 1. aus Jungbouquetstoffen (Ester, Acetale, Aldehyde), die infolge ihrer Flüchtigkeit während der Lagerung verschwinden; 2. aus den eigentlichen Estern, die sich aus in der Nährlsg. vorhandenen Substanzen während Gärung u. Lagerung langsam bilden. Die mangelhafte Bekömmlichkeit der Jungbiere wird auf die bei Lagerung oder dem Nathanverf. verschwindenden Jungbouquetstoffe zurückgeführt. — Alle die Reifung des Bieres bedingenden Faktoren, mit Ausnahme des Gehaltes an flüchtigen Estern, werden durch das Nathanverf. in gleicher Weise beeinflußt wie durch eine mehrwöchentliche Lagerung. Der Estergehalt erfährt beim Nathanbier eine Abnahme, während bei n. Bieren eine Zunahme stattfindet. In 20 bezw. 13 Jahre alten pasteurisierten Bieren wurden mehr flüchtige Säuren u. ein hoher Gehalt an formoltitrierbarem N gefunden. Eine Zunahme an Estern u. Alkoholen findet bei langer Lagerung nicht mehr statt, was auf das Fehlen der betr. Enzyme zurückgeführt wird. (Wchschr. f. Brauerei 42. 49—52. 55—57. München, Techn. Hochsch.) HESSE.

A. Chaston Chapman, *Die Hefen: Ein Kapitel aus der Wissenschaft des Mikroskops*. Zusammenfassende Erörterung der Entw. der Lehre von den Hefen u. ihrer Wirksamkeit bei der Gärung. (Brewers Journ. 61. 91—96.) RÜHLE.

Staiger, *Zusammenstellung von Untersuchungsverfahren für Prephefe*. Angabe der Verf. (Brennereiztg. 41. 155. 167.) RÜHLE.

A. Chaston Capman, *Die konservierenden Eigenschaften des Hopfens*. (Auszug.) Vf. erörtert an Hand eigner Verss. die Einw. k. Lagerung sowie die Einw. der Luft auf die Zus. des Hopfens, u. ferner die Löslichkeit der konservierenden Stoffe u. deren Ausziehbarkeit aus dem Hopfen durch einstdg. Kochen des Hopfens. (Journ. Inst. Brewing 31. 13; Brewers Journ. 61. 89—90.) RÜHLE.

Friedrich Huth, *Die Prüfung der Brannt- und Edelbranntweine*. Zusammenfassende Darst. der einschlägigen Bestimmungen. (Brennereiztg. 42. 56.) HESSE.

Chr. Rask, *Über den Einfluß der Gärungsführung auf Schaumhaltigkeit, Kohensäuregehalt und Haltbarkeit des Bieres*. Mit der früher (Wchschr. f. Brauerei 42. 76; C. 1925. I. 2344) beschriebenen Schaumprobe stellte der Vf. fest, daß die Schaumhaltigkeit eines Bieres durch den Verlauf der Gärung u. besonders der Nachgärung mehr als bisher angenommen wurde, beeinflußt wird. Zu rasch verlaufende Gärung verschlechtert die Schaumhaltigkeit. Auf die Nachgärung von größtem Einfluß ist, daß das Bier beim Schlauchen richtige Temp., richtiges spez. Gew. u. genügende Lauterkeit hat. Die Nachgärung muß langsamer als die Hauptgärung verlaufen; dabei soll die Gärgeschwindigkeit gleichmäßig abnehmen. Je besser die Endvergärung ist, desto besser ist auch die Schaumhaltigkeit. Alle übrigen prakt. Anweisungen müssen im Original nachgelesen werden. (Wchschr. f. Brauerei 42. 79—81. 85—87. Stockholm, Münchens Bryggerie.) HESSE.

J. L. Chelle, *Benzoessäure und Salicylsäure in normalen Weinen*. In n. Weinen können Benzoessäure u. Salicylsäure, entstanden durch Desaminierung von Proteinspaltprodd., entsprechend einer Rk. von etwa bis zu 20 mg/l vorkommen. (Ann. des Falsifications 18. 134—48. Bordeaux, Univ.) GROSZFELD.

F. Martinotti und E. Garino-Canina, *Herstellung von Schaumweinen aus verschiedenen Arten piemontesischer Trauben*. Die piemontesischen Trauben eignen sich unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln gut zur Herst. von Schaumweinen. (Staz. sperim. agrar. ital. 57. 379—93. 1924. Asti.) GRIMME.

A. Widmer und O. Kalberer, *Untersuchungen über das Adsorptionsvermögen für Farb-, Geruch- und Geschmackstoffe verschiedener Kohlesorten bei Wein, Obstwein und Branntwein unter besonderer Berücksichtigung des Weineponits*. Als Maßstab der Wrkg. der untersuchten Kohlesorten wurde die Anzahl $n/200$ ccm Methylenblauslg. angenommen, die von 1 g Kohle entfärbt wurde. Es waren dies in ccm bei *Lindenholzkohle* 6,2 dgl. gegläht 12,2, *Knochenkohle* (Kahlbaum) 19,7, *Weineponit* (Akt.-Ges. f. Mineralölind.-Abt. chem. Werke Stockerau, Wien) 44,9 u. *Tierkohle* (BENDER u. HOBEIN) 51,5 ccm. Die gleiche Reihenfolge wurde bei Unters. zweier tieffarbiger Weine erhalten. Vff. folgern aus ihren Unterss., daß es möglich ist, die Qualität einer Kohlesorte in bezug auf ihre Eignung für die Behandlung der Weine auf Grund ihres Adsorptionsvermögens für Methylenblauslg. zu beurteilen. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 38. 664—66. 1924.) BERJU.

H. Müller-Thurgau und A. Osterwalder, *Über den Einfluß von Reinhefe, Preßhefe, Ammoniumsulfat und schwefliger Säure auf die Reinheit der Gärung in Obstweinen in Füssern*. Infolge des geringen N-Gehaltes der Obstsäfte war das Wachstum der Reinhefe „Wadenswil“ gehemmt u. konnten die Milchsäurebakterien zu wirken beginnen, bevor die Gärung beendet war. Bei Ggw. von 20 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ pro hl verlief die Gärung schneller u. war infolgedessen der Obstwein nach Beendigung der Gärung gesund. Nach Zusatz von Preßhefe wurde bei Ggw. von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ die anfangs beschleunigte Gärung durch eine frühzeitig einsetzende Bakterientätigkeit gehemmt u. durch die mit der Preßhefe eingeführten Milchsäurebakterien auch der Milchsäurestick des Obstweines gefördert; auch zeigten die mit Preßhefe vergorenen Obstweine einen fremdartigen unreinen Geschmack. Die ungenügende Wrkg. der SO_2 ist darauf zurückzuführen, daß die eingebrachte SO_2 durch den in den Säften teigiger Birnen reichlich vorkommenden Acetaldehyd sofort gebunden u. unwirksam gemacht wird. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 38. 644—52. 1924.) BERJU.

A. Widmer, *Entsäuerungsversuch von stichigem Obstwein im Großen zu Brennwecken*. Beschreibung eines Entsäuerungsvers. unter Anwendung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ an Stelle von CaCO_3 oder Na_2CO_3 . (Landw. Jahrb. der Schweiz 38. 672—73. 1924.) BERJU.

H. Müller-Thurgau und A. Osterwalder, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur auf die Reinheit der Obstweingärung*. Bei Verss. durch Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. Reinhefe die Gärung eines aus überreifen Birnen gewonnen Saftes reiner zu gestalten, wurde bei allen Temp. zwischen 6 u. 34° durch diese Zusätze die Gärung wesentlich beschleunigt u. der Gehalt der Obstweine an flüchtigen Säuren u. Mannit vermindert. Der Milchsäuregehalt in den Obstweinen wurde durch diese Zusätze nicht beeinflußt. Hohe Gärtemp. förderten die Entw. der Milchsäurebakterien in noch höherem Grade als die Alkoholhefen. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 38. 639—44. 1924.) BERJU.

P. Wieglob, *Der Zucker- und Säuregehalt bei der Obstweinbereitung*. Zusammenfassende kurze Betrachtung der Zus. der Obstsäfte im Hinblick auf die Bedeutung der Zus. für die Obstweinbereitung. (Konserven-Ind. 12. 159—60.) RÜHLE.

F. Ducháček und Žila, *Die Methode der Bestimmung der diastatischen Kraft von Malzextrakten*. Nach Besprechung der Wrkg. diastat. Malzextrakte beim Entschlichten, wobei mehr Wert auf das Verflüssigungsvermögen als auf das Verzuckerungsvermögen zu legen ist, vergleichen die Vff. die Methoden von POLLAK (Ber. V. Int. Kongreß f. Chemie 3. 581 [1903]) u. von WINDISCH u. KOLBACH

(Wechschr. f. Brauerei 39. 225; C. 1922. II. 46) zur Best. der Verzuckerungsfähigkeit. Nach der Methode von POLLAK erhält man Ergebnisse, die der Praxis im Großen u. Ganzen entsprechen. Für sehr genaue Bestst. ist die Methode nicht geeignet. Gegenüber der Methode WINDISCH erhält man nach POLLAK etwa 25mal höhere Werte; dies beruht auf der 10mal höheren Einheit, der Verwendung von Arrowrootstärke durch POLLAK anstatt löslicher Stärke u. der für Malzdiastase günstigeren Temp. (37,5° statt 20°); der letztere Umstand bedingt eine etwa zweifache Erhöhung der Werte. Vf. schlagen vor, die Diastase nach WINDISCH zu bestimmen, jedoch mit der Abänderung, daß bei 37,5° gearbeitet wird u. stets 1%ig. Lsgg. der Extrakte zur Unters. gelangen; die Oxydation der gebildeten Maltose mit Hypojodit soll während 30 Min. bei 20° erfolgen; die Wrkg. soll auf 1000 g Extrakt berechnet werden. — Die Wrkg. der Malzdiastase wächst mit steigender Verdünnung. (Wechschr. f. Brauerei 42. 77—78. 81—83. 87—89. Brünn, Techn. Hochsch.) HESSE.

A. Jodlbauer, *Die Stufen- bzw. Formoltitration. Ein Beitrag zu ihrer Durchführung.* Sie liefert wichtige Aufschlüsse für die Begutachtung von Malzen, Würzen u. Bieren, gestattet zusammen mit den übrigen Ergebnissen der Malzanalyse einen tieferen Einblick in die enzymat. Abbauverhältnisse eines Malzes, u. zeigt ferner in Verb. mit der Best. der Konz. der H-Ionen, ob bei der Verarbeitung eines Malzes im Sudhause dem enzymat. Abbaue der organ. P₂O₅-Verb. u. Proteinstoffe genügend Rechnung getragen worden ist, u. ob die entstehende Würze unter n. Verhältnissen ein Bier mit der nötigen Acidität liefert. Endlich gibt diese Analyse bei Würzen u. Bieren auch noch einen Überblick über die vorhandenen Mengen an Puffersubstanzen (primäre u. sekundäre Phosphate, Aminosäuren), die in der Hauptsache die Acidität von Würzen u. Bieren bedingen. Aus dem Grunde bespricht Vf. zusammenfassend die Stufen- u. Formoltitration, u. zwar die theoret. Grundlagen, die Herst. der Lsgg., die Ausführung mit Hilfe des Acidimeters bei Würzen, Bier, Malz u. Gerste, u. die Berechnung der Analyse an einem Beispiele. (Allg. Ztschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabr. 53. 1—4. 13—16. 23—25.) RÜHE.

C. von der Heide, *Zur Bestimmung des Kupfers und des Zinks im Weine.* Ferrocyankalium schlägt in Ggw. von Tannin u. Gelatine Cu u. Zn quantitativ nieder. Der Nd. wird verascht, mit verd. H₂SO₄ gel., Cu mit H₂S gefällt u. nach dem Glühen als CuO gewogen. Das Filtrat von CuS wird mit NH₄OH neutralisiert u. Zn mit H₂S gefällt. ZnS kann durch einfaches Glühen in ZnO übergeführt werden. Vf. teilt eine Arbeitsvorschrift mit. (Ztschr. f. anal. Ch. 66. 24—38. Geisenheim a. Rh.) JUNG.

A. Widmer und O. Kalberer, *Versuche und Untersuchungen bezüglich des Vorkommens von Stärkekörnern im Weintrub bei verschiedener Art der Weinherstellung zwecks Nachweis von Obstwein in Wein.* Der Beweis eines Obstweinzusatzes zu Wein darf nur dann als erbracht angesehen werden, wenn die Zahl der Stärkekörner in dem Weintrub eines n. hergestellten Weines auffällig hoch ist u. im mkr. Bild des Trubes neben gekanteten Einzelkörnern mehrheitlich runde Einzelkörner ungefähr gleicher Größenordnung vorherrschen, u. gleichzeitig andere morpholog. Elemente aus der Birnen- u. Apfelfrucht vorgefunden werden. (Landw. Jahrb. d. Schweiz 38. 661—64. 1924.) BERJU.

Fleischmann Company, Ohio, übert. von: Raymond F. Bacon, Pittsburgh, Pennsylvan., *Hefe.* Eine Hefenährlsg., die Zucker u. als Hefenährstoffe anorgan. Salze enthält, wird belüftet u. ein Vitamin enthaltender Stoff zugesetzt. (A. P. 1532858 vom 31/7. 1919, ausg. 7/4. 1925.) KAUSCH.

Fleischmann Company, Ohio, übert. von: F. M. Hildebrandt und Charles N. Frey, Pittsburgh, Pa., *Behandlung von Hefe.* Um die Backeigenschaften der

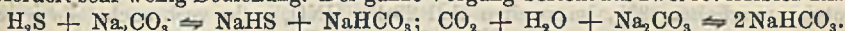
Hefe zu verbessern u. zu erhalten, unterwirft man sie einer Gärung unter Lüftung in einer Zucker u. Nährsalze, einschließlich Ammoniumtartrat u. Calciumphosphat, enthaltenden Nährlsg., bringt sie darauf durch Erniedrigung der Temp. in eine Art Schlafzustand, aktiviert sie nach einiger Zeit wieder, mischt sie mit einem Absorptionsmittel u. trocknet die M. (A. P. 1534387 vom 5/1. 1921, ausg. 21/4. 1925.) OELKER.

Aage Gusmer, East Orange, N. J., V. St. A., *Herstellung von Getränken*. Die zur Herst. der Getränke dienenden Früchte, wie getrocknete Äpfel u. dgl. werden in Breiform einer Diffusion mit W. unterworfen, das annähernd bis auf den Gefrierpunkt abgekühlt ist. Hierbei bleiben die Eiweiß-, Stärke- u. Schleimstoffe ungelöst, wodurch die Weiterbehandlung der Säfte wesentlich vereinfacht wird. (A. P. 1529431 vom 24/12. 1919, ausg. 10/3. 1925.) OELKER.

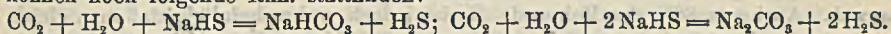
Henry C. Parker, Chicago, Ill., *Sättigen von Getränken u. dgl. mit Kohlensäure*. Man setzt der Fl. ein saures Carbonat der Alkali- oder Erdalkalimetalle u. eine mehrbas. Säure, z. B. Citronensäure, H₃PO₄ oder dgl. zu. (A. P. 1534806 vom 28/12. 1922, ausg. 21/4. 1925.) OELKER.

XIX. Brennstoffe; Teerdestillation; Beleuchtung; Heizung.

F. W. Sperr, jr., *Absorption von Schwefelwasserstoff*. Bei dem bereits in 25 amerikan. Anlagen angewandten Verf. wird als Absorptionsmittel eine verd. Lsg. von Na₂CO₃ (1–3% ig.) benutzt. Der turmartige App. besteht aus zwei Abteilungen; in der oberen I wird absorbiert, in der unteren II regeneriert. Das Gas geht durch I, wo es mit der Na₂CO₃-Lsg. gewaschen wird. Diese Lsg. fließt nach II, wo Luft eingeblasen wird. Die Luft treibt den H₂S aus u. die regenerierte Lsg. wird nach I zurückgepumpt. Der ganze Betrieb ist kontinuierlich u. automat., u. erfordert sehr wenig Bedienung. Der ganze Vorgang besteht aus zwei reversiblen Rkk.:



Diese Rkk. verlaufen in I von links nach rechts, in II umgekehrt. Außerdem können noch folgende Rkk. stattfinden:



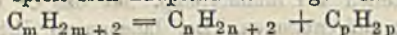
Ein Überschuß an NaHCO₃ ist wesentlich für die Regenerierung in II. Dieser Überschuß wird geliefert durch die in fast jedem künstlichen Gas anwesende CO₂. Durch sekundäre Rkk. bilden sich Na-Thiosulfat u. Rhodannatrium. Die B. dieser Verbb. erfolgt relativ langsam. — Der Verbrauch an Na₂CO₃ bei den angewandten Verf. ist ca. 1 Kilo auf 8 Kilo entferntem H₂S. Es lassen sich 85–90% H₂S des zu reinigenden Gases entfernen. (Ind. and Engin. Chem. 16. 1237–39. 1924. Pittsburgh.) K. WOLF.

M. Berger, *Benzol-Anreicherungs-Anlagen*. Beschreibung einer Anlage zum Aufbessern von Mischgas mit Bzl. (Apparatebau 37. 105–6. Berlin.) JUNG.

Walter Peters, *Bewertung der Braunkohle*. Vf. erörtert die Zus. der Braunkohle. (Apparatebau 37. 109–10.) JUNG.

A. M. O'Brien, *Kontinuierliche Destillation von Petroleum*. Beschreibung einer Anlage mit 8 Destillierapparaten u. Besprechung der Leistung. (Chem. Age 12. 429–30.) JUNG.

Y. Ragaz, H. Paillard und E. Briner, *Untersuchungen über den Crackprozeß und die Chlorierung seiner Produkte*. Wird ein schweres Petroleumöl dem Crackprozeß unterworfen, so spielt sich hauptsächlich folgender Vorgang ab:



(wobei $m = n + p$). Die dabei gebildeten gasförmigen Prodd., die bisher nicht ausgenutzt wurden, enthalten beträchtliche Mengen ungesätt. KW-stoffe, die durch Cl in chlorierte KW-stoffe übergeführt werden können. Die vorliegende Arbeit

beschäftigt sich mit einem amerikan. Leuchtpetroleum, Kp. 163—300°, D.²¹₄ 0,8121, Jodzahl 32,6. Das Cracken wurde in einem eisernen Rohr mit Eisenfeilspänen als Kontaksubstanz vorgenommen. Bei einer Temp. von 650—675° war die Ausbeute an Olefinen am besten, 30 ccm Petroleum lieferten ca. 4 l ungesätt. Gase, hauptsächlich Äthylen u. Propylen, außerdem über 9 l gesätt. Gase u. H. Die Chlorierung der ungesätt. Gase verlief am besten, wenn trockenes Cl in geringem Überschuß bei gewöhnlicher Temp. u. im diffusen Tageslicht ohne Verwendung eines Katalysators direkt eingeleitet wurde. Dabei wurden ca. 57% des Gases in fl. chlorierte Prodd. übergeführt. Die zwischen 65 u. 150° sd. Anteile der letzteren (Cl-Gehalt 70—75%, Flammpunkt 4—36°, Viscosität bei 25° 0,00695—0,01295, D.²²₄ 1,2464—1,3963) erwiesen sich als brauchbare Lösungsm., sie lösen Öle u. Fette schon in der Kälte sehr leicht. Ihr Herstellungspreis ist nicht höher als der der bekannten Cl-haltigen Fettlösungsm. (Helv. chim. Acta 8. 225—29. Genf, Univ.) LINDENBAUM.

N. Dănăilă und N. Popa, *Über die Verwertung der aromatischen Kohlenwasserstoffe der Erdölfractionen. I. Gewinnung von α -Trinitrotoluol.* Weder durch Extraktion mit fl. SO₂ nach dem Verf. von EDELEANU noch durch pyrogenet. Dest. erhält man aus den Erdölfractionen Prodd., die ausschließlich aus arom. KW-stoffen bestehen, sondern ebenso kompliziert zusammengesetzte Gemische von KW-stoffen, wie die Erdölfractionen selbst sind. Vf. haben sich daher die direkte Verwertung der arom. KW-stoffe, d. h. in der Form, wie sie in den Erdölfractionen enthalten sind, zum Ziel gesetzt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Gewinnung von α -Trinitrotoluol (Trotyl) aus der Fraction 95 bis 125° des rohen Erdöls von Arbănăsi einerseits u. der gleich sd. Fraction eines mittels fl. SO₂ erhaltenen Benzinextraktes von Başteni andererseits. Es hat sich ergeben, daß die Gewinnung aus der Erdölfraction vorteilhafter ist als die aus dem Benzinextrakt, denn im ersten Fall werden, um dieselbe Menge rohen Trotyls zu erhalten, 9%, im zweiten Fall 23,4% HNO₃ mehr verbraucht, als wenn man von reinem Toluol ausgeht. Das Rohprod. enthält Trinitroxytol u. andere Verunreinigungen u. bedarf zur völligen Reinigung zweimaliger Krystallisation aus A. Ausbeute 86% des Rohprod. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß man gleich ein reineres Prod. erhalten wird, wenn man die Temperaturgrenzen der Fraction weiter einengt. Der nicht nitrierte Rückstand besteht fast ganz aus gesätt. KW-stoffen, von denen 5—6 Vol.-% während der Nitrierung zerstört werden. (Annales Mines de Roumanie 8. Nr. 3. 22 Seiten. 1925. Sep. Bukarest, Univ.) LINDENBAUM.

J. E. Shrader, *Der Einfluß der Feuchtigkeit und Temperatur auf den Kraftfaktor von Transformatoröl.* Vf. mißt mittels einer, mit dem elektrost. Wattmeter arbeitenden Methode die dielektr. Verluste, welche in Transformatorölen je nach deren Vorbehandlung auftreten. Bei 3 verschiedenen untersuchten Ölen zeigt der Kraftfaktor bei Variierung der Spannung einen Minimalwert; die betreffenden Spannungswerte sind für die 3 Ölsorten verschieden. Bei guten Ölen ist die Zunahme des Kraftfaktors im oberen Spannungsbereich nicht sehr groß. Mischungen des Öls mit Wasser entmischen sich, was sich an allmählicher Abnahme des Kraftfaktors bemerkbar macht; für niedrige Spannungen kann der Kraftfaktor von gewaschenen, 3—4 Tage abgesehenen Ölen geringer sein als für unbehandelte Öle, für höhere Spannungen hat er einen bedeutend höheren Wert als den für das unbehandelte Öl gemessenen. Erhöhung der Temp. bewirkt völlige Entfernung der Feuchtigkeit aus dem Öl, was sich an der Verminderung des Kraftfaktors verfolgen läßt; nach längerem Stehen bei Zimmertemp. hat das Öl wieder einen geringen Betrag von Feuchtigkeit aufgenommen. Bei langsamem Erhitzen des Öls lassen sich 2 Maxima unterscheiden: beim ersten wird das mechan. mit dem Öl gemischte W. ausgetrieben, beim zweiten die absorbierte Feuchtigkeit. (Journ. Franklin Inst. 199. 513—38.)

B. Tytschinin und N. Butkow, *Über die Oxydierbarkeit der Transformatoröle*. (Vgl. Neftjanoe i slancevoe Chorzejajstvo 7. 341; C. 1925. I. 597.) Bei Verfolgung der l. c. mitgeteilten Beobachtung, wonach die Reinigung des Öls mit Floridaerde seine Oxydierbarkeit erhöht, ergab sich, daß die Reinigung mit rauchender H₂SO₄ eine noch viel stärkere Wrkg. hat, als die mit Floridin. Die früher gefundenen Differenzen im Verb. verschiedener Öle rühren hauptsächlich davon her, daß einige Sorten mit gewöhnlicher, einige mit rauchender H₂SO₄ behandelt wurden. „Verunreinigung“ des mit rauchender H₂SO₄ vorbehandelten Öls mit dem ursprünglichen Öl oder seinem Kerosindestillat verleiht ihm wieder seine Widerstandsfähigkeit gegen O₂. — Der Säuregehalt des Öls nimmt beim Durchleiten von O₂ zuerst langsam, dann rasch zu u. nähert sich nach einem Wendepunkt langsam einem Grenzwert, der um so höher liegt, je reiner das Öl ist. — Die Ursache der Schutzwrkg., die die „Verunreinigungen“ ausüben, ist wahrscheinlich die B. von gegen Oxydation beständigen Verb. zwischen arom. Substanzen (die von der rauchenden H₂SO₄ entfernt werden) u. den Körpern, die im reinen Öl der Oxydation anheimfallen. (Neftjanoe i slancevoe Chozjajstvo 8. 38—43.) BIKERMAN.

R. Nowotny, *Gegenwärtiger Stand der Holzimprägnierung in Nordamerika*. Darst. unter Benutzung zweier Mitteilungen von HUNT [„Wood Preservation“ u. „Methods of Applying Wood Preservatives“. Madison 1923.] (Ztschr. f. angew. Ch. 38. 377—78. Wien.) JUNG.

E. Rosenkötter, *Ein neuer Gasbrenner für industrielle Feuerungen*. In dem Kreuzstrombrenner der Firma EUGEN BURG G. m. b. H. in Essen werden Gas u. Luft durch 2 konzentrische Rohre eingeführt, das Gas durch das innenliegende Rohr, die Luft durch den äußeren Ringraum. Durch Leitschaufeln erhält das Gas eine Linksdrehung, die Luft eine Rechtsdrehung. Hierdurch wird eine innige Mischung erzielt. Bei einem Verdampfungsvers. auf der Zeche Emscher-Lippe wurde die Feuerung mit diesen Brennern betrieben u. ein Kesselwirkungsgrad von 78 bis 85% erreicht. (Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 69. 302—4. Heidelberg.) NEIDHARDT.

G. W. Jones und W. P. Yant, *Bestimmung kleiner Mengen von Petroleumdampf*. Vff. weisen auf einen Methan-Indicatorapp. hin, welcher die Entdeckung geringer Mengen von Petroleumdampf ermöglicht. H₂S wird von dem App. nicht indiziert. Die von lagerndem Petroleum ausgesandten Dämpfe enthalten hauptsächlich KW-stoffe zwischen Äthern u. Duodekan; ihre prozentuale Konz. schwankt zwischen Spuren bis über 80%. Sind indessen die Dämpfe von höherem Mol.-Gew. wie Heptan, so sind ihre Mengen zu gering um bei Zimmertemp. explosive Gemische zu bilden. Ein Gehalt von 0,3% ist als unterer Sicherheitsgrenzwert gewählt. Vff. beschreiben die Auwendbarkeit des App., hingegen nicht sein Prinzip. (Journ. Franklin Inst. 199. 559—60.) FRANKENBURGER.

XXI. Leder; Gerbstoffe.

Robert Wintgen, *Experimentaluntersuchungen über das Wesen des Gerbvorganges*. I. Zusammenfassung nach WINTGEN u. LÖWENTHAL (Ztschr. f. physik. Ch. 109. 378; Kolloid-Ztschr. 34. 289; C. 1924. II. 813. 1165). (Collegium 1924. 457—66; Ledertechn. Rdsch. 17. 25—27. 38—40.) GERNGROSS.

Robert Wintgen, *Experimentaluntersuchungen über das Wesen des Gerbvorganges*. II. (Vgl. vorst. Ref.) Im maximalen Fällungspunkte werden bei Anwendung ein u. derselben Gelatinesorte von 1 Grammäquivalent kolloidem Chromoxyd immer dieselben Gelatinemengen gefällt. Dadurch läßt sich berechnen, daß das Äquivalentaggregatgewicht des Micellions verschiedener guter Gelatinesorten, berechnet auf wasserfreie Substanz, 28500 bis 31500 beträgt. Aus dem osmot. Druck ergibt sich nach neuerlicher Best. ein Mol.-Aggregatgewicht von 30500. Somit fallen Äquivalent- u. Mol.-Aggregatgewicht zusammen, also ein Gelatineteilchen

trägt eine elektr. Ladung. Vielleicht ist dies verursacht durch die Schwammigkeit u. leichte Zertrennbarkeit der Gelatinmicellen, die beim Auftreten selbst nur zweier gleicher elektr. Ladungen auf einem Teilchen infolge elektrostat. Abstoßung sofort in 2 einfach geladene Teilchen zerfallen. Bei stärkerer Aufladung durch verd. Säure oder Lauge, sowie bei 100° ergeben sich Mol.- bzw. Verbindungsgewichte von 800—900. Man kann aus chromogarer Haut oder Gelatine durch Waschen mit verd. Säure alles Cr₂O₃ bis auf ca. 3,7% entfernen. Diese Menge entspricht ungefähr dem Gewicht an Cr₂O₃, das nach den Fällungsverss. von einem Chromoxyd-sol mit der Äquivalentaggregation (Anzahl Mol. Cr₂O₃, die auf eine elektr. Ladung entfallen) 7,8 nötig wäre, um die entsprechende Menge *Kollagen* zu fällen, wenn dessen Äquivalentaggregatgewicht 30000 gesetzt wird. In den techn. Cr-Brühen liegt ein feindisperses elektrolytreiches Cr₂O₃-Sol vor, kein bas. Cr-Salz, wie bisher vermutet. Nötig ist, daß das Sol so fein dispers ist, daß die Cr₂O₃-Teilchen die Gelatinegallerte bzw. Blösse zu durchdringen vermögen. Der eigentliche Gerbvorgang besteht in einer Fällung der positiv geladenen Micellionen des kolloiden Cr₂O₃ durch die entgegengesetzt geladene kolloide Eiweißhautsubstanz. (Collegium 1925. 1—13. Köln, Univ.)

GERNGROSS.

Raphael Ed. Liesegang, *Die elektroneutrale Zone in der Gerberei*. Nach WINTGEN (vgl. vorst. Ref.) sind für die maximale gegenseitige u. gerbwirksame Fällung von Gelatine durch Chromoxydsole bestimmte Mengenverhältnisse nötig, entsprechend der Äquivalentaggregation u. Teilchengröße der betreffenden zur Anwendung kommenden beiden Kolloide. Diese Mengenverhältnisse sind bei Anwendung techn. Cr-Brühen u. Häute in der *Chromgerberei* gewiß nicht gewahrt. Beim Eindringen des sehr hoch dispersen Cr-Soles in die Gelatine oder Blösse werden jedoch die zur Gerbung notwendigen engbegrenzten Konz.-Verhältnisse zwischen Cr₂O₃ u. Kollagen (Glutin) dadurch lokal erreicht, daß sich während der Diffusion ein Konzentrationsgefälle des Cr₂O₃ einstellt. Diese Zone gerberisch wirksamer Konz.-Verhältnisse wird elektroneutrale Zone genannt. (Collegium 1924. 466—68. Frankfurt a. M., Univ.)

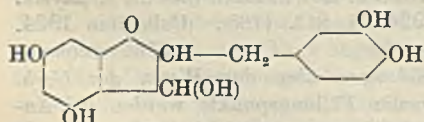
GERNGROSS.

G. D. Mc Laughlin und **E. R. Theis**, *Chemische Betrachtung des Weichens von Kalbfellen*. (Ledertehn. Rdsch. 17. 27—28. — C. 1924. II. 907.) GERNGROSS.

Paebler, *Bericht über die Tätigkeit der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie zu Freiburg i. Sa. während der Jahre 1922—1924*. Mitteilungen über die Unterss. verschiedenster vegetabil. Gerbmittel, ferner interessanterer Fälle (Anomalien, Verfälschungen), die sich bei der laufenden Unters. von Ledern u. Hilfsstoffen für die Lederindustrie im Berichtsjahr ergeben haben. (Ledertehn. Rdsch. 17. 17—23. 28—31.)

GERNGROSS.

Karl Freudenberg, *Der heutige Stand unserer Kenntnisse der natürlichen Gerbstoffe*. Zusammenfassung seit dem letzten Bericht, Collegium 1921. 10; C. 1921. I. 829. Mol.-Gew.-Best. von intaktem aber nicht fraktioniertem *Tannin* in Bernsteinsäuremethylester geben 1690 bis 1793; Dekagalloylglucose verlangt 1700. Acetyliert man im *Catechin*, dessen Formel



(s. nebenst.) jetzt ziemlich sicher gestellt ist, die sekundäre Alkoholgruppe, so nimmt die Löslichkeit des Catechins ab, seine Gerbnatur zu. Somit sind die Phenolhydroxyle für den Gerbstoff-

charakter, der außerdem mit steigender Schwerlöslichkeit des Komplexes wächst, verantwortlich. Monoacetylcatechin ist ziemlich beständig, während Catechin in wss. Lsg. in einen amorphen, sehr ll. Gerbstoff übergeht. Letzteres hat (vgl. Formel) die außerordentliche Neigung der o-Oxybenzylalkohole zur Selbstkondensation, die gewiß auch bei den *Phenol-Formaldehydkondensationen* eine Rolle spielt.

So können bei Catechinen wie bei den eigentlichen Gerbstoffen durch Selbstkondensationen verwickelte, sich gegenseitig an der Krystallisation hindernde, kolloid I., bei Erreichung besonders hoher Kondensationsstufen endlich ausflockende Gemische entstehen u. die Strukturchemie wird häufig wie beim Tannin nur das Strukturprinzip aufzuklären in der Lage sein. (Collegium 1924. 413—19.) GERNGROSS.

Ralph O. Phillips, *Die Wichtigkeit besserer Standardisierung*. I. Teil. *Hautpulver*. Erwägung, daß das Hautpulver mit dem Altern sich in bezug auf Wirksamkeit ändern könne. Hautpulver, das 24 Stdn. bei 150° F. (ca. 35°) aufbewahrt wurde, gibt um 0,12% erhöhten Gerbstoffgehalt, 24 Stdn. lang gefrorenes Hautpulver ein Mehr von 0,05%. Auch die Acidität der Hautpulver soll von der Temp. beeinflußt werden. In der Diskussion wird der Ansicht, daß sich das Hautpulver beim Lagern ändere, entschieden widersprochen. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 732—41. 1924. Brooklyn [N. Y.], Tannin Corp.) GERNGROSS.

Ralph O. Phillips, *Die Wichtigkeit besserer Standardisierung*. II. Teil. *Kaolin*. (I. vgl. vorst. Ref.) Der verschiedene Feinheitsgrad, der spurenweise Gehalt von Alkali oder Säure u. Eisen im Kaolin führt zu beträchtlichen Differenzen bei der Best. des Unlös. u. auch der Nichtgerbstoffe, bei der Beurteilung von Farbe u. Acidität von Gerbstoffbrühen. Daher ist Standardisierung nötig. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 19. 742—44. 1924.) GERNGROSS.

Georges Hugonin, *Der Gebrauch von Chinhydronelektroden für die Messung der Wasserstoffionenkonzentrationen von Gerbbrühen*. Eingehende Beschreibung der Theorie, Prüfung u. Anwendung der Chinhydronelektrode nach E. BILLMANN (Ann. de Chimie 15. 109; C. 1921. III. 1009). Die gesätt. Chinhydronelektrode gibt nur bei Pyrogallolgerbstoffen (Tannin, Sumach, Kastanie) nicht bei Protocatechugerbstoffen (Quebracho, Mimosa, Mangrove) Übereinstimmung mit der colorimetr. u. der gewöhnlichen Wasserstoffelektrodenmethode. Man muß trachten, diese Schwierigkeit zu überwinden, da die Chinhydranonordnung einfacher, rascher, bzw. präziser als die anderen Verff. arbeitet. (Journ. Amer. Leather Chem. Assoc. 20. 52—73.) GG.

H. T. Beans und **Ernest Little**, *Gebrauch der Cadmiumhalbzelle für die Bestimmung des Säuregrades von Gerblösungen*. (Vgl. Ind. and Engin. Chem. 17. 252; C. 1925. I. 2598.) Gerblsgg. werden mit Vorteil elektrometr. auf p_H geprüft. Auf Grund ihrer Verss. empfehlen Vff. hierfür die Cadmiumelektrode. (Ind. and Engin. Chem. 17. 413—14. New York [N. Y.]) GRIMME.

S. Loewe und **F. Lange**, *Erfahrungen mit der Cyankalireaktion bei einigen Markenpräparaten der Gerbstoffgruppe*. Die Rk. kann sowohl durch Eintragen von gepuffertem KCN in Substanz, wie auch durch tropfenweisen Zusatz von konz. KCN-Lsg. angestellt werden. In allen Fällen ist die H_2 -Zahl des Rk.-Gemisches zu berücksichtigen u. unter Umständen durch Laugenzusatz zu variieren. Die Beobachtungen deuten auf die Pufferbefähigung mancher gerbstoffhaltiger Stämme hin, die bisher noch keine Beobachtung gefunden hat. In der benutzten Anordnung gaben, auch ohne Laugenzusatz, bei der Alkalisierung durch den KCN-Zusatz allein, positive KCN-Rk. Tannin BAYER (im Gegensatz zu einer Gerbsäure KAHLBAUM), Tannigen KNOLL, Tannalbin, Reargon u. Tannyl GEHE. Bei starker Alkalisierung wird die Rk. auch von Gerbsäure KAHLBAUM u. Optannin KNOLL in mäßiger bzw. schwacher Intensität gezeigt. Targesin gibt die Rk. nur bei starker Alkalisierung, dann aber in schönster Ausb. Auch die J_2 -Rk. der Gerbstoffpräparate zeigt ausgeprägte Abhängigkeit von p_H der Prüfungs-lsg. — Die Frage, was die KCN-Rk. speziell bei den geprüften Gerbstoffpräparaten anzeigt, muß vorläufig offenbleiben; es ist nicht sicher zu entscheiden, ob sie sich hier als Rk. auf freie, präformierte Gallussäure bestätigt, oder auf Gallussäure, die erst im Verlauf der Alkalieinw. abgespalten wird, oder ob hier der seltenere Fall einer Rk. anderer Gerbstoffkomplexe vorliegt. (Arch. der Pharm. 263. 107—12. Dorpat, Univers.) DIETZE.

XXIV. Photographie.

A. Seyewetz, *Der augenblickliche Stand unserer Kenntnisse über das latente Bild und die Empfindlichkeit der photographischen Emulsionen.* Die Natur des latenten Bildes ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Man nimmt an, daß durch das Licht Reduktionszentren an den Kornoberflächen entstehen (Keime), die den aufgenommenen Energiequanten entsprechen. Vf. verfolgt u. Mk. das Fortschreiten der physikal. Entwicklung. Anfangs sind die Teilchen, die sich aus den Keimen entwickeln, so klein, daß ihre Gestalt nicht festgestellt werden kann; im Laufe der Entwicklung entstehen Polyeder, die die Größe der ursprünglichen AgBr-Körner überschreiten. Die Keime lassen sich nach dem Fixieren der belichteten Platte nicht einfach durch ein Bad vergrößern, in dem Ag in statu nascendi gebildet wird, sondern erst dann, wenn man sie vorher mit einem Reduktionsmittel, z. B. Formaldehyd behandelt. Vf. zieht daraus den Schluß, daß die Keime kein metall. Ag sind, sondern eine Modifikation des AgBr, vielleicht ein Subbromid. Durch Oxydationsmittel, z. B. CrO₃, HNO₃, KMnO₄, K₃[Fe(CN)₆] kann das latente Bild zerstört werden. Von Na₂S₂O₄ wird es ebenfalls angegriffen, aber langsamer als reines AgBr, besonders dann, wenn 30%ig. Lsg. mit einem Zusatz von Ätzkali oder NH₃ verwendet wird. Mit Hilfe dieses Löslichkeitsunterschiedes kann das latente Bild isoliert werden.

Behandlung mit Na-Arsenit hat ähnliche Wrkg. wie Belichtung. Die Theorie von RENWICK, wonach es sich dabei um eine elektr. Aufladung der kolloidalen Teilchen handelt, wird abgelehnt, weil dann alle Reagentien, die kolloidales Ag koagulieren, in derselben Weise wirken müßten. Das Na-Arsenit wirkt so, daß es gewisse Teile des Kornes, die sich in einer niedrigeren Oxydationsstufe befinden, reduziert. Nach LÜPPO-CRAMER wird durch CrO₃ die Empfindlichkeit der Emulsion um so mehr vermindert, je empfindlicher die Platte ursprünglich war; nach CLARK läßt sich die Empfindlichkeit nicht vollständig zerstören. Vf. zieht daraus den Schluß, daß die große Empfindlichkeit den Keimen zuzuschreiben ist, daß aber auch das AgBr etwas lichtempfindlich ist. — AgCl u. AgBr kristallisieren kub., AgJ hexagonal oder kub. Der Durchmesser der Körner schwankt zwischen mikroskop. Größe u. ca. 10 μ ; in der Praxis werden Emulsionen mit Körnern von nicht über 3 μ angewendet. Jedes Korn hat seine eigne Empfindlichkeit. Die bei der Entwicklung entstehende Menge Ag wächst mit der Dauer derselben; dabei nimmt die Anzahl der entwickelten Körner zu. Im allgemeinen sind die empfindlichsten Platten diejenigen mit den größten Körnern, SVEDBERG u. TOY haben aber gezeigt, daß die Reduktionskeime eine noch größere Rolle spielen als die Korngrößen. Bei gleicher Entwicklungsdauer ist die Anzahl der beeinflussten Keime eine Funktion der Belichtungsdauer. Die Entstehung der Keime erfolgt wahrscheinlich schon bei der Herst. der Emulsion. Dabei bildet sich eine Substanz, die kein Ag-Halogenid ist, aber als Photokatalysator wirkt. Na-Arsenit, H₂O₂, O₃, SnCl₂ u. NaH₂PO₂ beeinflussen diese Substanz wie das Licht, während die Reagentien auf gewöhnliches AgBr keinen Einfluß haben. Die Wrkg. von CrO₃ zeigt, daß eine begrenzte Menge eines andersartigen Stoffes vorhanden ist, der vermutlich die Empfindlichkeit der Emulsion verursacht. Dringend notwendig erscheint die Unters. des noch unbekanntes Einflusses der Gelatine. (Chimie et Industrie 13. 355—60.)

KELLERMANN.